

AD

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105240

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

C08L 1/12

C08H 5/02

C08J 5/18

C08L 97/00

C09K 3/00

(21)Application number : 2000-297283

(71)Applicant : FUNAOKA MASAMITSU

(22)Date of filing : 28.09.2000

(72)Inventor : FUNAOKA MASAMITSU
MAEDA YOSHIHIRO

(54) CELLULOSE COMPOSITION CONTAINING LIGNOPHENOL DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition consisting of a lignophenol derivative obtained from a lignocellulose material and a cellulose derivative.

SOLUTION: The cellulose composition consists of (1) a cellulose derivative and (2) at least one kind of lignocellulose derivatives selected from a lignophenol derivative prepared with a hydrocarbon by adding a phenol to a lignocellulose and subsequently adding an acid to the reaction mixture, an alkaline-treated derivative of the above lignophenol derivative, and a derivative having a protected hydroxyl group of either the lignophenol derivative or the alkaline-treated derivative.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105240

(P2002-105240A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 1/12		C 0 8 L 1/12	4 F 0 7 1
C 0 8 H 5/02		C 0 8 H 5/02	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/18	C E P	C 0 8 J 5/18	C E P
	C F J		C F J
C 0 8 L 97/00		C 0 8 L 97/00	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-297283(P2000-297283)

(22) 出願日 平成12年9月28日 (2000.9.28)

(71) 出願人 500454301

船岡 正光

三重県津市一身田上津部田3010 アーツ山
の手8-304

(72) 発明者 船岡 正光

三重県津市一身田上津部田3010アーツ山の
手8-304

(72) 発明者 前田 佳宏

愛知県宝飯郡一宮町大字上長山字東新屋77

(74) 代理人 100104477

弁理士 藍原 誠 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リグノフェノール誘導体を含むセルロース系組成物

(57) 【要約】

【課題】 リグノセルロース系物質から分離されたリグフェノール誘導体とセルロース誘導体を組み合わせた組成物を提供すること。

【解決手段】 (1) セルロース誘導体; 並びに (2) フェノール誘導体が添加されたリグノセルロース系物質に酸を添加し混合して上記リグノセルロース系物質をリグノフェノール誘導体と炭水化物とに分離することによって得られるリグノフェノール誘導体、上記リグノフェノール誘導体のアルカリ処理誘導体、並びに上記リグノフェノール誘導体またはアルカリ処理誘導体における水酸基を保護した誘導体から成る群から選ばれる少なくとも1種のリグノフェノール誘導体: を含むセルロース誘導体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1)セルロース誘導体；並びに(2)フェノール誘導体が添加されたリグノセルロース系物質に酸を添加し混合して上記リグノセルロース系物質をリグノフェノール誘導体と炭水化物とに分離することによって得られるリグノフェノール誘導体、上記リグノフェノール誘導体のアルカリ処理誘導体、並びに上記リグノフェノール誘導体またはアルカリ処理誘導体における水酸基を保護した誘導体から成る群から選ばれる少なくとも1種のリグノフェノール誘導体；を含む組成物。

【請求項2】 リグノフェノール誘導体の添加量が、セルロース誘導体とリグノフェノール誘導体の合計重量に基づいて1～50重量%である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 セルロース誘導体が酢酸セルロースである、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 セルロース誘導体がセルロースジアセテートまたはセルローストリアセテートである、請求項3に記載の組成物。

【請求項5】 リグノセルロース系物質に添加するフェノール誘導体が、1以上の置換基を有していてもよいフェノールである、請求項1から4の何れか1項に記載の組成物。

【請求項6】 リグノセルロース系物質に添加するフェノール誘導体がp-クレゾールである、請求項5に記載の組成物。

【請求項7】 リグノセルロース系物質に添加される酸が65重量%以上の濃硫酸である、請求項1から6の何れか1項に記載の組成物。

【請求項8】 リグノフェノール誘導体が水酸基を保護した誘導体である、請求項1から7の何れか1項に記載の組成物。

【請求項9】 請求項1から8の何れか1項に記載の組成物から成る成形物。

【請求項10】 フィルムの形態である、請求項9に記載の成形物。

【請求項11】 フェノール誘導体が添加されたリグノセルロース系物質に酸を添加し混合して上記リグノセルロース系物質をリグノフェノール誘導体と炭水化物とに分離することによって得られるリグノフェノール誘導体、上記リグノフェノール誘導体のアルカリ処理誘導体、並びに上記リグノフェノール誘導体またはアルカリ処理誘導体における水酸基を保護した誘導体から成る群から選ばれる少なくとも1種のリグノフェノール誘導体を含む、セルロース誘導体用可塑剤。

【請求項12】 フェノール誘導体が添加されたリグノセルロース系物質に酸を添加し混合して上記リグノセルロース系物質をリグノフェノール誘導体と炭水化物とに分離することによって得られるリグノフェノール誘導体、上記リグノフェノール誘導体のアルカリ処理誘導

体、並びに上記リグノフェノール誘導体またはアルカリ処理誘導体における水酸基を保護した誘導体から成る群から選ばれる少なくとも1種のリグノフェノール誘導体を含む、セルロース誘導体用紫外線吸収剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セルロース系組成物に関する。より詳細には、本発明は、セルロース誘導体とリグノフェノール誘導体とを含む組成物、並びにリグノフェノール誘導体を含むセルロース誘導体用の可塑剤および紫外線吸収剤が提供される。

【0002】

【従来の技術】現代社会においては化石資源の利用は不可欠なものとなっているが、化石資源は再生産が不可能であり、近い将来枯渇が懸念されている。化石資源に替わる資源の一つとしては、バイオマス資源が着目されており、中でも木質系バイオマスは、地球上に膨大に存在し、短期間で生産可能であり、適切な維持管理により持続的な供給が可能な資源である点、さらに資源としての利用後は、自然界で分解し、新たなバイオマス資源として生まれ変わるという点で着目されている。現在の木質系バイオマスの利用法としては、木材としての利用とパルプとしての利用に分類される。しかし、木材としての利用では大量の廃棄物が排出され、パルプとしての利用では炭水化物(セルロース)の利用を目的とするためリグニンほとんど利用されていないのが現状である。

【0003】木質系(リグノセルロース系)バイオマスの利用においてリグニンの有効な利用を図るためには、先ず木材をその構成成分に分離することが必要である。本発明者らはこれまでの研究により、濃酸による炭水化物の膨潤による組織構造の破壊と、フェノール誘導体によるリグニンの溶媒和の組み合わせにより、リグニンの不活性化を抑制し、リグノセルロース系物質をその構成成分であるポリフェノール系物質と炭水化物とに分離する方法を開発している(特開平2-233701号)。この方法で得られたポリフェノール系物質の活用法としては、例えば、セルロース系ファイバー等の成形材料に適用し成形体を作製することが報告されている(特開平9-278904号)。しかし、リグノセルロース系資源をより完全に活用するためには、このポリフェノール系物質(リグノフェノール誘導体)の新たな用途を開発していくことが望まれていた。

【0004】一方、セルロースは人工的に合成の困難な天然高分子でその化合物と分子集合体としての微細構造は精妙をきわめている。その分子は β -1, 4結合によってグルコースが鎖状に長く連なった高分子でありグルコース残基1個当たり3個の水酸基が2, 3, 6位に存在し、それ自身で機能性を持っている。しかし天然セルロースの分子集合体は大部分(70～90%)が結晶化しており、分子内や分子間で水素結合を形成しているた

め、これらの水酸基へのアクセシビリティは小さい。したがって多様な機能を寄与し、利用範囲を拡大するためには種々のセルロース溶剤の開発や誘導体の合成が不可欠である。

【0005】セルロース誘導体の中には同一分子内に親水性と疎水性の部分を持つものが多く、このような誘導体は活性化作用を示す。それ故に乳化安定剤、分散剤、粘度調製剤、接着剤として、繊維、製紙、食品、化粧品、塗料、土木建築、医薬品など多くの分野で使用されている。最も用いられているものとしてカルボキシメチルセルロース(CMC)ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシセルロースなどが挙げられる。酢酸セルロースなどのセルロース誘導体は製膜して使用する場合があるが、キャスト法(湿式法)以外の乾式法では、セルロース誘導体に可塑剤を加えないと製膜することができない。可塑剤としては、ジエチルフタレート、グリセリルトリアセテート(トリアセチン)、トリフェニルフォスフェートなどが用いられているが、耐腐蝕性と生分解性を兼ね備えた新たな可塑剤が提供されれば、セルロース誘導体の利用にとって有用である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、本発明は、リグノセルロース系物質から分離されたリグフェノール誘導体とセルロース誘導体を組み合わせた組成物を提供することを解決すべき課題とした。本発明はまた、セルロース誘導体用の可塑剤および紫外線吸収剤を提供することを解決すべき課題とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、先ずフェノール誘導体が添加されたリグノセルロース系物質に酸を添加し混合して上記リグノセルロース系物質をリグノフェノール誘導体と炭水化物とに分離することによって得られるリグノフェノール誘導体、これらのアルカリ処理誘導体、およびこれらをアセチル化誘導体を調製した。そして、本発明者らは、これら各種のリグノフェノール誘導体と酢酸セルロースとを複合化して得られるフィルムが優れた物性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明によれば、(1)セルロース誘導体；並びに(2)フェノール誘導体が添加されたリグノセルロース系物質に酸を添加し混合して上記リグノセルロース系物質をリグノフェノール誘導体と炭水化物とに分離することによって得られるリグノフェノール誘導体、上記リグノフェノール誘導体のアルカリ処理誘導体、並びに上記リグノフェノール誘導体またはアルカリ処理誘導体における水酸基を保護した誘導体から成る群から選ばれる少なくとも1種のリグノフェノール誘導体を含む組成物が提供される。

【0009】好ましくは、リグノフェノール誘導体の添加量は、セルロース誘導体とリグノフェノール誘導体の合計重量に基づいて1〜50重量%である。好ましくは、セルロース誘導体は酢酸セルロースであり、より好ましくは、セルロースジアセテートまたはセルローストリアセテートである。好ましくは、リグノセルロース系物質に添加するフェノール誘導体は、1以上の置換基を有していてもよいフェノールであり、より好ましくは、p-クレゾールである。好ましくは、リグノセルロース系物質に添加される酸は65重量%以上の濃硫酸である。好ましくは、リグノフェノール誘導体は水酸基を保護した誘導体である。

【0010】本発明の別の側面によれば、上記した本発明の組成物から成る成形物が提供される。好ましくは、成形物は、フィルムの形態にある。

【0011】本発明のさらに別の側面によれば、フェノール誘導体が添加されたリグノセルロース系物質に酸を添加し混合して上記リグノセルロース系物質をリグノフェノール誘導体と炭水化物とに分離することによって得られるリグノフェノール誘導体、上記リグノフェノール誘導体のアルカリ処理誘導体、並びに上記リグノフェノール誘導体またはアルカリ処理誘導体における水酸基を保護した誘導体から成る群から選ばれる少なくとも1種のリグノフェノール誘導体を含む、セルロース誘導体用可塑剤が提供される。

【0012】本発明のさらに別の側面によれば、フェノール誘導体が添加されたリグノセルロース系物質に酸を添加し混合して上記リグノセルロース系物質をリグノフェノール誘導体と炭水化物とに分離することによって得られるリグノフェノール誘導体、上記リグノフェノール誘導体のアルカリ処理誘導体、並びに上記リグノフェノール誘導体またはアルカリ処理誘導体における水酸基を保護した誘導体から成る群から選ばれる少なくとも1種のリグノフェノール誘導体を含む、セルロース誘導体用紫外線吸収剤が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明のセルロース誘導体組成物は、セルロース誘導体と、リグノセルロース系物質をフェノール誘導体と酸で処理することにより得られるリグノフェノール誘導体(またはそれらのさらなる誘導体)を含むことを特徴とするものである。

【0014】本発明で用いるセルロース誘導体の種類は特に限定されない。本発明では、生分解性セルロース誘導体も好ましく使用することができる。生分解性セルロース誘導体とは環境中で分解されるセルロース誘導体である。本発明で用いるセルロース誘導体は、天然から得たもの、化学合成で得たもの、あるいは各種微生物により産生されるものの何れでもよい。

【0015】セルロース誘導体としては、(1)酢酸セ

ルコース、セルロースブチレート、セルロースプロピオネート等の有機酸エステル、(2) 硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル、(3) セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸酢酸セルロース等の混成エステルなどが挙げられる。これらの中でも、有機酸エステル、特に酢酸セルロースが好ましく、具体的には、セルロースジアセテート、セルローストリアセテートなどが好ましい。以下、これらについて説明する。

【0016】(1) セルロースジアセテート(CDA)セルロースジアセテート(CDA)の構造的特性としては、グルコース残基3個の水酸基の酢酸化されやすさは、6位>2位>3位の順であるが、けん化されやすさは差が少ないので、いったん一部の水酸基がけん化された後の分布はランダムであり、したがってジアセテート分子の対象性や規則性は低くて非結晶である。かさ高なアセチル基が水酸基の水素と置換するため、セルロースの密度は約1.5であるが、1.32まで密度が低下する。紫外線に対して綿、絹、レーヨン、ナイロン等より安定であるが、アクリルやポリエステル繊維よりは安定であり、水に対して、水酸基の分布密度からいってもセルロース繊維よりも疎水性である。酢酸、無水酢酸、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、乳化メチル、ジオキサン、フェノール、クレゾール等に溶解し、またクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエチレン等の有機溶剤によって膨潤する。用途として、医療用繊維、タバコのフィルターおよび一般のプラスチックとして使用される。

【0017】(2) セルローストリアセテート(CAT)セルロースジアセテートに比べて置換度が3であることから分子構造が対称的均斉であり、結晶性が高く、密度は、1.30でありやや軽い。結晶性から、紫外線には、ほぼ同様であるが、抵抗性がやや大きく、水に対してもジアセテートと比べて吸湿分が半分である。塩化メチレン、クロロホルム、ギ酸、熱酢酸、メタクレゾル、フェノール等に溶解する。用途として、繊維の他に写真のフィルムに使用される。

【0018】生分解性セルロース誘導体を使用する場合、セルロースエステルの平均置換度は好ましくは2.15以下、より好ましくは1.0~2.15、特に好ましくは1.1~2.0であり、ASTM 125209-91に準ずる生分解性試験方法において4週間後に60重量%以上、好ましくは65重量%以上(例えば65~100重量%)分解するセルロースエステルを用いることが好ましい。平均置換度が1.0未満であると溶媒への溶解性に劣り、2.15を越えると他の成分との相溶性、熔融流動性のみならず、生分解性が著しく低下するからである。なお、セルロースエステルの分解率

(%)は、生分解により発生した炭酸ガス量を分解された炭素数に換算し、分解前の総炭素数に対する割合から算出したものとする。

【0019】セルロース誘導体は慣用の方法で製造することができ、その置換度は、セルロースに対する有機酸または酸無水物との配合割合で調整することができる。また、置換度の高いセルロースエステル(例えば、3置換体)を製造した後に加水分解して置換度を下げることができる。セルロース誘導体の平均重合度は特に限定されないが、好ましくは50~250程度、特に好ましくは100~200である。この範囲内のセルロース誘導体は、十分な成形物の機械的特性と生分解性、成形物製造時の塗膜性に優れるからである。

【0020】本発明のセルロース誘導体組成物においては、リグノフェノール誘導体が可塑剤として使用される。本発明で用いるリグノフェノール誘導体は、フェノール誘導体が添加されたリグノセルロース系物質に酸を添加し混合して上記リグノセルロース系物質をリグノフェノール誘導体と炭水化物とに分離することによって得られるリグノフェノール誘導体、上記リグノフェノール誘導体のアルカリ処理誘導体、並びに上記リグノフェノール誘導体またはアルカリ処理誘導体における水酸基を保護した誘導体から成る群から選ばれる少なくとも1種である。以下、本発明で用いるリグノフェノール誘導体について詳細に説明する。

【0021】リグノセルロース系物質に添加するために用いるフェノール誘導体としては、1価のフェノール誘導体、2価のフェノール誘導体、または3価のフェノール誘導体などを用いることができる。1価のフェノール誘導体の具体例としては、1以上の置換基を有していてもよいフェノール、1以上の置換基を有していてもよいナフトール、1以上の置換基を有していてもよいアントロール、1以上の置換基を有していてもよいアントロキノールなどが挙げられる。2価のフェノール誘導体の具体例としては、1以上の置換基を有していてもよいカテコール、1以上の置換基を有していてもよいレゾルシノール、1以上の置換基を有していてもよいヒドロキノールなどが挙げられる。3価のフェノール誘導体の具体例としては、1以上の置換基を有していてもよいピロガロールなどが挙げられる。

【0022】フェノール誘導体が有していてもよい置換基の種類は特に限定されず、任意の置換基を有していてもよいが、好ましくは、電子吸引性の基(ハロゲン原子など)以外の基であり、例えば、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など)、アリール基(フェニル基など)などが挙げられる。また、フェノール誘導体上のフェノール性水酸基の2つあるオルト位のうちの少なくとも片方は無置換であることが好ましい。フェノール誘導体の特に好ましい例は、クレゾール、特

にm-クレゾールまたはp-クレゾールである。

【0023】本発明で用いる「リグノセルロース系物質」とは、木質化した材料、主として木材である各種材料、例えば、木粉、チップ、廃材、端材などを挙げることができる。また用いる木材としては、針葉樹、広葉樹など任意の種類のもを使用することができる。さらに、各種草本植物、それに関連する試料、例えば、農産廃棄物なども使用できる。

【0024】リグノセルロース系物質に添加する酸としては、セルロースに対する膨潤性を有する酸が好ましい。酸の具体例としては、例えば濃度65重量%以上の硫酸（例えば、72重量%の硫酸）、85重量%以上のリン酸、38重量%以上の塩酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、ギ酸などを挙げることができる。

【0025】次に、本発明で用いるリグノフェノール誘導体の製造方法をさらに詳細に説明する。なお、本発明で言う「リグノフェノール誘導体」とは、リグニンのフェニルプロパン単位の前鎖 α 位に、フェノール誘導体がC-C結合で導入されたジフェニルプロパン単位を含む重合体を意味するものである。この重合体における導入フェノール誘導体の量や、分子量は、原料となるリグノセルロース系材料および反応条件により変動する。

【0026】リグノセルロース系材料からリグノフェノール誘導体を得るには、かかるリグノセルロース系材料中のリグニンをフェノール誘導体で処理してリグノフェノール誘導体として、リグノセルロース系材料中から抽出する必要がある。現在、リグノセルロース系材料中のリグニンを、リグノフェノール誘導体として抽出する方法として2種類の方法がある。

【0027】第1の方法は、特開平2-233701号公報に記載されている方法である。この方法は、例えば、図1に示すように、木粉等のリグノセルロース系材料に液体状のフェノール誘導体（上記で説明したもの、例えば、クレゾール等）を浸透させ、リグニンをフェノール誘導体により溶媒和させ、次に、リグノセルロース系材料を濃酸（上記で説明したもの、例えば、72%硫酸）を添加し混合して、セルロース成分を溶解する。この方法によると、リグニンを溶媒和したフェノール誘導体と、セルロース成分を溶解した濃酸とが2相分離系を形成する。フェノール誘導体により溶媒和されたリグニンは、フェノール誘導体相が濃酸相と接触する界面においてのみ、酸と接触され、酸との接触により生じたリグニン基本構成単位の高反応サイトである側鎖 α 位（ベンジル位）のカチオンが、フェノール誘導体により攻撃される。その結果、前記 α 位にフェノール誘導体がC-C結合で導入され、またベンジルアリールエーテル結合が解裂することにより低分子化される。これによりリグニンが低分子化され、同時にその基本構成単位のベンジル位にフェノール誘導体が導入されたリグノフェノール誘

導体がフェノール誘導体相に生成される（図3を参照）。このフェノール誘導体相から、リグノフェノール誘導体が抽出される。リグノフェノール誘導体は、リグニン中のベンジルアリールエーテル結合が解裂して低分子化されたリグニンの低分子化体の集合体の一部として得られる。なお、ベンジル位へのフェノール誘導体の導入形態は、そのフェノール性水酸基を介して導入されているものもあることが知られている。

【0028】フェノール誘導体相からのリグノフェノール誘導体の抽出は、例えば、次の方法で行うことができる。すなわち、フェノール誘導体相を、大過剰のエチルエーテルに加えて得た沈殿物を集めて、アセトンに溶解する。アセトン不溶部を遠心分離により除去し、アセトン可溶部を濃縮する。このアセトン可溶部を、大過剰のエチルエーテルに滴下し、沈殿区分を集める。この沈殿区分から溶媒留去した後、五酸化リン入りデシケータ中で乾燥し、乾燥物としてリグノフェノール誘導体を得る。なお、粗リグノフェノール誘導体は、フェノール誘導体相を単に減圧蒸留により除去することによって得られる。なお、アセトン可溶部を、そのままリグノフェノール誘導体溶液として、誘導体化処理（アルカリ処理）に用いることもできる。

【0029】第2の方法は、図2に示すように、リグノセルロース系材料に、固体状あるいは液体状のフェノール誘導体を溶解した溶媒（例えば、エタノールあるいはアセトン）を浸透させた後、溶媒を留去する（フェノール誘導体の収着工程）。次に、このリグノセルロース系材料に濃酸を添加してセルロース成分を溶解する。この結果、第1の方法と同様、フェノール誘導体により溶媒和されたリグニンは、濃酸と接触して生じたリグニンの高反応サイト（側鎖 α 位）のカチオンがフェノール誘導体により攻撃されて、フェノール誘導体が導入される。また、ベンジルアリールエーテル結合が解裂してリグニンが低分子化される。得られるリグノフェノール誘導体の特性は、第1の方法で得られるものと同様である。そして、第1の方法と同様に、フェノール誘導体化されたリグノフェノール誘導体を液体フェノール誘導体にて抽出する。液体フェノール誘導体相からのリグノフェノール誘導体の抽出も、第1の方法と同様にして行うことができる。あるいは、濃酸処理後の全反応液を過剰の水中に投入し、不溶区分を遠心分離にて集め、脱酸後、乾燥する。この乾燥物にアセトンあるいはアルコールを加えてリグノフェノール誘導体を抽出する。さらに、この可溶区分を第1の方法と同様に、過剰のエチルエーテル等に滴下して、リグノフェノール誘導体を不溶区分として得る。この方法においても、同様に、アセトン可溶部をリグノフェノール誘導体溶液として、誘導体化処理（アルカリ処理）に用いることもできる。

【0030】これらの2種類の方法においては、第2の方法が、なかでも特に後者、すなわち、リグノフェノール

ル誘導体をアセトンあるいはアルコールにて抽出分離する方法が、フェノール誘導体の使用量が少なくすむため、経済的である。また、この方法が、少量のフェノール誘導体で、多くのリグノセルロース系材料を処理できるため、リグノフェノール誘導体の大量合成に適している。上記方法で得られたリグノフェノール誘導体を本明細書中ではオリジナルのリグノフェノール誘導体とも称する。なお、本明細書において「リグノフェノール誘導体」と称する場合、特に断らない限りその中には、上記したオリジナルのリグノフェノール誘導体の他に、本明細書中以下において説明するようなそれらの誘導体（具体的には、アルカリ処理誘導体あるいは水酸基を保護した誘導体など）の全てが含まれるものとする。

【0031】上記方法で得られたオリジナルのリグノフェノール誘導体は、一般的には以下のような特徴を有する。但し、本発明で用いるリグノフェノール誘導体の特徴は以下のものに限定されることはない。

(1) 重量平均分子量は約3000～20000程度である。

(2) 分子内に共役系をほとんど有さず、その色調は極めて淡色である。

(3) 針葉樹由来のもので約170℃、広葉樹由来のもので約130℃に融点を有する。

(4) 側鎖 α 位へのフェノール誘導体の選択的グラフトリングの結果、フェノール性水酸基量が非常に多く、高いフェノール特性が付与されたリグニン誘導体である。

(5) リグニン構成単位の芳香核と側鎖 α 位にグラフトリングされたフェノール誘導体の芳香核とでジフェニルメタン型構造を形成し、自己縮合は抑制されている。

(6) メタノール、エタノール、アセトン、ジオキサン、ピリジン、THF（テトラヒドロフラン）、DMF（ジメチルホルムアミド）など各種溶媒に容易に溶解する。

【0032】上述の方法により得られたオリジナルのリグノフェノール誘導体は、そのまま本発明のセルロース誘導体に用いることもできるが、さらに誘導体化してから用いることもできる。このような誘導体を得るための処理としては、オリジナルのリグノフェノール誘導体をアルカリ処理することが挙げられる。

【0033】天然リグニンより相分離プロセスにより得られたオリジナルのリグノフェノール誘導体は、その活性C α がフェノール誘導体でブロックされているので、総体として安定である。しかし、アルカリ性条件下ではそのフェノール性水酸基は容易に解離し、生じたフェノキシドイオンは立体的に可能な場合には隣接C β 位を攻撃する。これによりC β 位のアリールエーテル結合は開裂し、リグノフェノール誘導体は低分子化され、さらに導入フェノール核にあったフェノール性水酸基がリグニン母体へと移動する。従って、アルカリ処理された誘導体はオリジナルの誘導体よりも疎水性が向上することが

期待される。また、このときC α 位に存在するアルコキシドイオンあるいはリグニン芳香核のカルバニオンがC β 位を攻撃することも期待されるが、これはフェノキシドイオンに比べはるかに高いエネルギーを必要とする。従って、緩やかなアルカリ性条件下では導入フェノール核のフェノール性水酸基の隣接基効果が優先的に発現し、より厳しい条件下では更なる反応がおり、いったんエーテル化されたクレゾール核のフェノール性水酸基が再生し、これによりリグノフェノール誘導体はさらに低分子化されるとともに水酸基が増えることにより親水性が上がる事が期待される。

【0034】さらにまた、オリジナルのリグノフェノール誘導体およびそれをアルカリ処理したリグノフェノール誘導体には、フェノール性およびアルコール性水酸基が存在するため多様な特性を示すことになる。この水酸基を保護することにより異なる別の特性を示す誘導体を得ることができる。水酸基を保護する方法としては、例えば、アシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンジル基などが挙げられ、好ましくはアシル基）などの保護基で水酸基を保護することが挙げられる。本発明のセルロース誘導体組成物では、上記のように水酸基を保護された誘導体を用いることができる。

【0035】本発明のセルロース誘導体組成物中におけるリグノフェノール誘導体の添加量は、セルロース誘導体とリグノフェノール誘導体の合計重量に基づいて好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～50重量%、特に好ましくは5～30重量%であり、例えば、5重量%、10重量%、20重量%または30重量%である。

【0036】本発明のセルロース誘導体組成物は、セルロース誘導体とリグノフェノール誘導体とを含むことを特徴とするが、これ以外の任意成分を含んでいてもよい。任意成分としては、

- (A) リグノフェノール誘導体以外の可塑剤（例えば、アルキルフェノール化合物、多塩基酸の高沸点エステル、多価アルコール、芳香族スルホンアミドなど）、
- (B) 熱分解または酸化分解に対する安定剤
- (C) 無機充填剤（例えば、ガラス繊維、炭素繊維、プレート状または箔状粒子、シリカ、クレイ、ケイ酸マグネシウムなど）
- (D) 有機充填剤（例えば、セルロース繊維または粒子、タンパク質繊維、合成ポリマー粒子または繊維、木粉）
- (E) セルロース誘導体以外のポリマー
- (F) 顔料
- (G) 核剤（好ましくは、0.2～2.0 phrの窒化ホウ素、タルク、塩化アンモニウムまたはDZB/Znステアリン酸塩）
- (H) セルロース誘導体およびリグノフェノール誘導体のための揮発性溶媒などが挙げられるが、これらに限定

されるわけではない。

【0037】本発明の組成物は、任意の形態に加工することができる。例えば、本発明の組成物は、型を使用したり、ダイを通過させることなどによって所望の形状に成形して、成形品を作製することもできる。成型物の場合、セルロース誘導体には通常、熱安定化剤、抗酸化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、着色剤などの添加剤を添加する。本発明では可塑剤または紫外線吸収剤として、リグノフェノール誘導体を使用する。セルロース誘導体とリグノフェノール誘導体の混合比率は、成型物の物性や成型方法などを考慮して適切な比率を選択することができる。

【0038】本発明の組成物は、圧縮成形、射出成形、押出成形、ブロー成形、発泡成形、キャスト成形、紡糸等の種々の成形法により成形物を製造することができる。圧縮成型では、例えば、セルロース誘導体にリグノフェノール誘導体と溶剤とを加え、ニーダーで攪拌して柔らかなあめ状にしてから、溶剤を蒸発してペレットを形成する。そして、このペレットを圧縮成型機にかけてシートを製造する。また、射出成型の場合には、例えば、セルロース誘導体にリグノフェノール誘導体と溶剤とを加え、ニーダーで攪拌して柔らかいあめ状にしてから、溶剤を蒸発させペレットを形成する。そして、このペレットを射出成型機にかけて曲面成型物を製造する。

【0039】また、本発明のセルロース誘導体組成物はフィルムに加工することができる。フィルムに加工する場合には、溶剤を使用してフィルムを作製する湿式法と、溶剤を使用しないで熱と圧力のみで可塑剤を用いてフィルムを製造する乾式法がある。本発明のセルロース誘導体組成物は好ましくは乾式法でフィルムに加工することができる。

【0040】フィルム成型のためには乾式法のなかでも押出成型を行うことが可能である。この場合試料を十分に乾燥させることが重要であり、押出成型での成型温度は一般的には140～240℃であり、置換度（酢化度）と可塑剤の種類またその量によって変化する。一般的な製膜法としてホットプレス法が挙げられるが、これはペレットや粉末を2枚の厚板の間で加圧して製膜する方法である。この場合、スペーサーをポリマーと熱板の間に入れると、フィルムの厚さ調整、離性および表面状態が良くなる。

【0041】本発明の組成物の用途は特に限定されないが、成形品の例としては、自動車の部品、建材用壁紙、金属吸着用濾紙、空気洗浄フィルター、農業用および園芸用のフィルムおよび容器（農地の保温幕、種袋等）に使用することもでき、更に、医薬用創傷治療促進テープバン、医薬用薬袋、カルテ用紙、食品用包装袋等に使用することもできる。以下の実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は実施例によって限定されるこ

とはない。

【0042】

【実施例】実施例1：リグノフェノール誘導体の製造
(1) クレゾール収着

予め脱脂木粉の含水率を測定し、絶乾重量にて1kgの20 mesh pass 木粉（針葉樹材としてのヒノキ、広葉樹材としてのブナ）を25L容ステンレス製タンクに入れた。リグニンC₉単位当たり3mol倍のp-クレゾールを含むアセトン溶液（ヒノキで約6L、ブナで約4L）を添加し、微細な気泡を拭き取り、蓋をして一晩放置した。吸着後、アセトン量が木粉上面になるまでドラフト内で留去し、その後ステンレス製長バットに移し、ドラフト内で絶えず均一攪拌しながら完全に溶媒を留去した。

【0043】(2) 濃酸処理

収着木粉を3L容ビーカーに4等分した（1ビーカー当たりの木粉量250g）。以下、このビーカー1つあたりについて記載する。72%硫酸（ヒノキで約1.2L、ブナで約0.8L）を数回に分けて、ガラス棒でよく攪拌しながら加えた。木粉が硫酸と接触していない部分をなくし、激しく攪拌した。硫酸を添加し、約10分後に攪拌機を使用した。硫酸添加から1時間後、攪拌を停止し、予め2～3Lの脱イオン水を入れた5L容三角フラスコ2本に半分ずつ投入し、反応を停止させた。その後、5Lの目盛りまで脱イオン水を加え、2日間放置した。

【0044】(3) 脱酸処理

2日後、8本の5L容三角フラスコの上澄み液をデカンテーションし、5L容三角フラスコに回収した。再度、脱イオン水を5Lの目盛りまで加え、攪拌放置し、自然沈降後、再度デカンテーションし、沈殿物を透析膜に入れた。巨大バット（長さ72cm、幅37cm、高さ25cm）に透析膜に入れ、水道水にて流水状態で約2週間、透析膜内の沈殿物を毎日攪拌しながら、酸と過剰のp-クレゾールを透析により取り除いた。膜内が中性であることを確認し、バット内の水道水を脱イオン水に置換し、2日間放置した。再度脱イオン水を交換し、2日間放置し、膜内が中性であることを確認し、終了した。

【0045】(4) 酸処理沈殿物の乾燥

酸処理沈殿物を2つの3L容ビーカーに移し、3日間放置後、上澄みをデカンテーションした。沈殿物をそのままステンレス製バットに広げ、40℃に設定した乾燥機にて約5日間乾燥し、さらに2日間60℃で乾燥させ、その後、五酸化リン上で完全乾燥させた。

【0046】(5) アセトン抽出

(4)で得た乾燥固体を5L容三角フラスコ2つに分け、アセトンをそれぞれ4L加え、3日間攪拌させ、リグノクレゾールを抽出した。抽出混合物を遠心分離し、上澄みをガラス繊維濾紙（Whatman GF/A）にて濾過した。再度同様の手順で抽出、濾過を行い、アセトン抽出

溶液を得た。

【0047】(6) 精製

アセトン抽出溶液をリグニン重量に対して20倍量までエバポレーターにて濃縮し、濃縮液量の10倍のベンゼン：ヘキサン=2：1に滴下することにより、残留する未反応のp-クレゾールおよびリグノクレゾール低分子区分を除去し、一晚放置した。その後、上澄みをデカンテーションし、沈殿区分を遠心分離により回収し、ベンゼン：ヘキサン=2：1にて5回洗浄した。その後、溶媒をジエチルエーテルに置換し、2回洗浄した。回収した遠沈管の状態でドラフト内で2日間乾燥させた後、五酸化二リン上で完全に乾燥し、粉体のリグノクレゾールを得た（以下、これをオリジナルのリグノクレゾールとも称する）。

【0048】実施例2：リグノクレゾールの二次機能変換（アルカリ処理）による誘導体の調製

200 mL容ビーカーに実施例1で得たリグノクレゾール（ヒノキからの試料およびブナからの試料の各々について）8.0 gを入れ、0.5 NのNaOHを160 mL加え、完全に溶解したのを確認後、100 mL容ステンレス製オートクレーブ2本に移した。予め170℃に温度を設定したオイルバスにオートクレーブを投入し、再び所定の温度になってから1時間反応（20分後、40分後に攪拌）させた。その後、水で冷却した。十分に冷却した後、500 mLビーカーに内容物を移した。2 NのHClでpHメーター測定しながら、pH2になるまで酸性化した。析出した沈殿物を遠心分離（3000 rpm、10分、常温）によって回収し、脱イオン水で3回洗浄し、凍結乾燥後、五酸化二リン上で乾燥させ、170℃処理2次誘導体を得た。

【0049】実施例3：オリジナルのリグノクレゾール及び170℃処理誘導体のアセチル化処理

リグニン試料（実施例1で得たオリジナルのリグノクレゾール、実施例2で得た170℃処理誘導体）7.5 gを200 mL容三角フラスコに入れ、ピリジン75 mLを加えリグニンを完全に溶解させた。次に無水酢酸75 mLを加え、密封し、48時間放置した。48時間後、その反応物を冷水（約5℃）3 Lに滴下した。滴下後、反応物を遠心分離（3000 rpm、10分、5℃）し、冷水により1回だけ洗浄した。沈殿物を凍結乾燥後、シャーレ中に薬包紙を敷き、その上に沈殿物を広げ、無臭になるまで、五酸化二リン上で減圧乾燥した。以下、水酸基を有する試料をオリジナルの試料と称し、試料名にオリジナルと付記する。またアセチル基を有する試料をアセチル化試料と称し、試料名にアセテートと付記する。

【0050】実施例4：リグノクレゾール誘導体の性状分析

(1) ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）

精留したテトラヒドロフラン（THF）約1 mLでリグ

ノクレゾール誘導体の試料約1 mgを完全溶解し、内部標準としてp-クレゾール/THF溶液を一滴加え、COMONICE Filter "S"でろ過した。測定は以下の条件で行った。

カラム：Shodex KF801, KF802, KF803, KF804

溶媒：THF

流速：1 mL/分

圧力：50 kgf/cm²

検出器：UV280 nm

試料：25 μl

分子量分布を示す結果を図4に示す。また、各試料の重量平均分子量、数平均分子量、分散比を以下の表1に示す。

【0051】

【表1】

表1：リグノクレゾール誘導体の平均分子量

	平均分子量		
	Mw	Mn	Mw/Mn
ヒノキ			
リグノクレゾール	22519 (12986)	4614 (3085)	4.88 (4.21)
二次誘導体	1276 (1242)	597 (558)	2.13 (2.23)
ブナ			
リグノクレゾール	8150 (5380)	1264 (1452)	4.83 (3.70)
二次誘導体	757 (705)	421 (379)	1.80 (1.85)

注：括弧内はアセチル化誘導体を示す。

【0052】(2) ¹H-NMRの測定

リグノフェノール誘導体のオリジナル試料およびアセチル化試料の各々について¹H-NMRを測定した。ヒノキの試料の¹H-NMRを図5に、ブナの試料の¹H-NMRを図6に示す。

【0053】(3) UVおよびイオン化示差スペクトルの測定

リグノフェノール誘導体のオリジナル試料およびアセチル化試料の各々についてUVおよびイオン化示差スペクトルを測定した。ヒノキの試料のUVおよびイオン化示差スペクトルを図7に、ブナの試料のUVおよびイオン化示差スペクトルを図8に示す。

【0054】(4) IRスペクトルの測定

リグノフェノール誘導体のオリジナル試料およびアセチル化試料の各々についてIRスペクトルを測定した。ヒノキの試料のIRスペクトルを図9に、ブナの試料のIRスペクトルを図10に示す。

【0055】実施例5：リグノフェノール誘導体とセルロース誘導体との複合フィルムの調製

セルロースジアセテート（CDA、和光純薬工業）、セルロースアセテート（CTA、Aldrich chemical company Inc.）を12.5 gとり、各溶媒（アセトン、クロロホルム）に溶解し、500 mL容メスフラスコにメスアップし、25 mg/mLの溶液を調製し、これをセルロース溶液とした。250 mgの各種リグニン試料を2

5 mL容メスフラスコにとり、メスアップすることにより10 mg/mLの溶液を調製し、これをリグニン溶液とした。これらをフィルムの総重量が1 g、リグニン試料の添加量0、5、10、20%になるようにメスピベットにて50 mL容ビーカーにとり、40 mLの線まで溶媒を加え、ガラス棒(径3 mm)にて均一に分散するまで攪拌し、ステン型バッドにキャスト後、アセトンでは冷却下(2℃)にて、クロロホルムでは20℃にて溶媒を留去した。これをカッターとピンセットにて長方形のフィルムを剥がし、普通紙にはさみ、重しをすることで溶媒を完全に留去するとともに、フィルムに平滑性を与えた。

【0056】実施例6：フィルムの熱的挙動

(A) 方法

TMA、TG、DSC測定には、全て同じ試料を用いた。リグニン試料は、完全乾燥を確認後、メノウ鉢によって微粉化し、コントロールフィルムおよび複合フィルムは20分間振動ミルにて微粉化したもの(以下、これをフィルム試料と呼ぶ)を測定試料とした。

【0057】(A-1) TMA (Thermomechanical analysis) 測定

直径5 mmのアルミパンに試料約3 mgを入れ、試料に平滑性を与えた後、試料とアルミ板を馴染ませアルミ板が固定されるようにした。鉛直下向きに5 gの荷重をアルミ板の中央にかけた状態で昇温速度毎分2℃において、リグニン試料では25℃～250℃、フィルム試料では25℃～300℃までの変位量を測定した。測定にはThermo Plus TMA 8310(理学電気株式会社製)を使用した。相転移点(Ts)は、相転移付近の2点(低温、高温側)の接線の交点にて求めた。

【0058】(A-2) TG-DSC (Thermogravimetry-Differential scanning calorimetry) 測定

アルミナ、試料約3 mgをそれぞれアルミパンに入れ、アルミナをリファレンス側に、試料をサンプル側に設置した。ヘリウムを1分間20 mLで流し、昇温速度毎分2℃において、リグニン試料では25℃～250℃、フィルム試料では25℃～300℃までの重量変位および熱量を測定した。測定にはTHERMOFLEX TAS 200(理学電気株式会社製)を使用した。重量減少開始点(Decomposition starting temperatures)は、重量減少点付近の2点(低温、高温側)の接線の交点から求めた。

【0059】(B) 結果

(B-1) セルロース誘導体の熱的挙動

図11にCDA及びCTAコントロールのTMAとDSCを示した。CDAコントロールでは初め約200℃付近からにて相転移され、わずかなであるが、225℃、さらに、248℃付近にも相転移が確認でき、265℃付近で全て相転移される。CTAコントロールに関して、

CDAの場合とかなり異なる挙動が見られ、175℃付近に1度目の変位量の少ない緩やかな相転移、278℃付近に2度目の変位量の大きい相転移がみられた。

【0060】(B-2) リグノクレゾール誘導体の熱的挙動

図12に実施例1から3で合成したリグニン試料のそれぞれのTMA曲線を示し、表2に重量平均分子量、相転移点(Ts)、TGによる重量減少開始点(DST)を示す。

【0061】

【表2】

表2：リグノクレゾール誘導体の平均分子量、Ts、DST

	MW	Ts	DST
ヒノキ			
リグノクレゾール	22519 (12986)	183 (130)	200 (183)
二次誘導体	1276 (1242)	90, 142 (75), (108)	202 (205)
ブナ			
リグノクレゾール	8150 (5380)	170 (123)	195 (178)
二次誘導体	757 (705)	77, 104 (81), (89)	210 (215)

注：括弧内はアセチル化誘導体を示す。

【0062】ヒノキリグノクレゾール(オリジナル)では193℃付近に明確な相転移がみられ、250℃付近に1つのピークが存在した。ヒノキリグノクレゾール(オリジナル)はGPCによる分子量分布において比較的高分子量の分子が存在し、分散比が4.88と高く、分子量が広範囲である。よって比較的高分子量の低い分子(よりリニアで分子鎖の短い分子)はより低温で動きやすいので早く相転移されるが、分子量の高い分子(枝分かれの多い分子)ではより高温でないと動き出さない。そのため一度明確な相転移後、分子量が大きい分子が溶解した際、CDAと同様に非常に粘稠であるためにエアーがトラップされ泡状になることで針の昇がみられ、その後エアーが抜けた際に生じたためにこのようなTMA曲線を描いたと考えられる。

【0063】一方、ブナリグノクレゾール(オリジナル)では、170℃付近ではあるが、ヒノキと違い200℃までに相転移が終わっている。これは、相分離処理によって広葉樹リグニンでは構成単位の違いによりフラグメンテーションし易く、分子量分布における分散比がヒノキよりも小さいことが影響している。

【0064】ヒノキ2次誘導体II(オリジナル)は分子量分布においてTwoピークパターンを示し、高分子画分と低分子画分が存在することがわかった。今回のTMA測定によって2段階の相転移点(90℃、142℃付近)がみられ、同様にブナ2次誘導体IIにおいても2段階の相転移点(77℃、104℃付近)が観察された。これは、低分子画分、高分子画分の順に相転移されたことを示している。樹種間の相転移点の相違は、リグノクレゾール(オリジナル)の場合とは異なり、重量平均分子量と相関している。またヒノキよりもブナにおいて、

よりシャープであり、高分子画分が約40℃も低い温度で相転移された。これはブナの方が低分子画分の量が多いために、より低温での高分子画分の相転移点を誘発したといえる。ヒノキリグノクレゾール（オリジナル）において述べたように、低分子画分に富むため粘性が低く、溶解された試料によるエアークラップはトラップされなかった。

【0065】次にこれらアセチル化試料について測定した。リグノクレゾール（オリジナル）をアセチル化することで相転移点が約50℃低下し、一方、2次誘導体においては約15℃の低下であった。また両者とも相転移がシャープになっている。これはアセチル化により、分子内の水素結合が存在せず分子の会合が消滅したためである。またアセチル基ではなく、より炭素鎖の長いもしくは大きいアシル基をアシル化することでさらなる相転移点の低下が期待できる。

【0066】TGからの重量減少開始点を見てみると、重量平均分子量が大きいほど、より低温にて重量減少がみられ、これは反比例の関係であるといえる。これは、温度上昇とともに分子の動きが増加し、枝分かれの多く、大きい分子ほど分子の破壊が生じるためと思われる。オリジナル試料とそのアセチル化試料を比較するとアセチル化試料の方が低温で分解されている。これは分子間の水素結合が存在しないためと考えられる。

【0067】(B-3) 複合フィルムの熱的挙動
複合化量10%複合フィルムのTMAパターンを図13、図14、図15に示した。それぞれCDA-ヒノキ試料（図13）、CDA-ブナ試料（図14）、CTA-アセチル化試料（図15）に対応する。

【0068】CDA-ヒノキ試料（図13）について、曲線の形状を比較するとCDAコントロールと比べ、ヒノキリグノクレゾール（オリジナル）複合化したフィルムではほとんど変化はみられず、またヒノキ2次誘導体II（オリジナル）においても同様であった。相転移温度がそれぞれ約5℃、12℃低下しており、複合化したリグニン試料の相転移温度が低いほど、より低温側にシフトすると考えられる。またこれらDSCにおいてコントロールフィルムにみられたような、脱結晶化を示す吸熱ピークはみられなかった。一方、それらのアセテートを複合化した場合、ヒノキ2次誘導体II（アセテート）においてはコントロールとほとんど変わらなかった。しかし、リグノクレゾール（アセテート）では、187℃において1段でシャープな相転移された。またこのフィルムはDSC測定において相転移付近に溶解による吸熱ピークがみられ、脱結晶化のピークが見られなかった。これらの結果から、リグノクレゾール（アセテート）はCDAの非晶領域を可塑化するとともに結晶構造を完全に形成させず、複合フィルムとして一体構造体を形成すると考えられる。これらの複合フィルム中のセルロースチェーンとリグニン分子の関係を図16に示した。

【0069】要因は次のように考察できる。

1) 水酸基を持つオリジナル試料では、CDAの水酸基との水素結合が生じることでCDA分子間の水素結合、結晶構造の形成を抑制した。リグノクレゾール（オリジナル）と2次誘導体II（オリジナル）の差はより低温で相転移される2次誘導体II（オリジナル）において、より早く相転移された。

2) リグノクレゾール（アセテート）では、CDA分子間に水酸基を持たない大きい分子が内在するために、CDA同士の水素結合を妨げ、結晶構造を完全に形成させず、複合フィルムとして一体構造体を形成した。よって、1段階のシャープな相転移が起こった。

3) 2次誘導体II（アセテート）の相転移温度が最も低いにも関わらずおいてあまり可塑効果がみられなかったのは、分子が小さすぎるためCDA同士の水素結合をリグノクレゾール（アセテート）ほど抑制できなかったためである。

【0070】ブナ試料（図14）については、ヒノキ試料の場合と同様な傾向であった。先の1)のようにリグニン試料の相転移温度に相関し、2)はアセチル化試料の方がオリジナル試料より相転移点が若干高いことで確認でき、3)においてはヒノキリグノクレゾール（オリジナル）より分子が小さいために、水素結合をヒノキほど抑制できず、相転移点が高かったと考えられる。

【0071】CTA-アセチル化試料（図15）では、CDAと類似する傾向を示した。CTA分子中に水酸基は存在しないが、分子構造が均一であるために結晶性が高い。よって、この結晶構造を合成したリグニン試料で形成させないことが可塑性にとって重要である。リグノクレゾール（アセテート）では、DSCによる脱結晶化の吸熱ピークがみられなかった。しかし2次誘導体II（アセテート）では、コントロールほどではないがわずかな吸熱ピークが存在した。これがTMAパターンに顕著に現れ、リグノクレゾール（アセテート）を複合化した場合、2つめの結晶領域の相転移が約50℃ほど低下していることが分かる。ヒノキとブナの違いから、非晶領域では複合化する試料の相転移点が、結晶領域では分子の大きさが関係していることが明確に表されている。一方、2次誘導体IIでは、分子が小さいために結晶構造が高度に保持されているため、非晶領域における相転移の変化だけであり、200℃以上には違いがみられなかった。しかし、これは先のCDAフィルムと同様、振動ミルでの2次誘導体II（アセテート）の溶解によるCTAが再結晶化している可能性を否定できない。TGはCDA-アセチル化試料と同じ傾向であり、リグノクレゾール（アセテート）の時、非晶領域の相転移後に減少がみられ、2次誘導体II（アセテート）では、コントロールと同様であった。以上の結果から、リグノクレゾールはセルロース誘導体に可塑効果を与えることができることが判明した。

【0072】また、CDAとリグノクレゾール（アセテート）を9：1にブレンドし、TMA測定をおこなった（図17）ところ、197℃に相転移がみられたが、湿式成型のフィルムと異なり、相転移終了温度が240℃付近であった。よってブレンドしただけでは、先に述べたセルロース鎖間の水素結合が存在するために相転移完了温度が高かったと考えられる。また複合化量を増加させれば、完了温度が低下すると考えられる。

【0073】（複合化量による相違）図18の（a）～（d）にCDA-オリジナル試料複合フィルム、図19の（a）～（d）にCDA-アセチル化試料、図20の（a）～（d）にCTA複合フィルムの各試料における複合化量の相違によるTMAパターン、表3に相転移点（ T_g ）、TGによる重量減少開始点（DST）をまとめた。

【0074】

【表3】

表3：複合フィルムの相転移点（ T_g ）及び重量減少開始点（DST） リグノクレゾール誘導体		T_g （℃）	DST（℃）
CDAコントロール	0%	201	250
ヒノキリグノクレゾール （オリジナル）	5%	201	267
	10%	196	258
	20%	202	240
ヒノキ2次誘導体 （オリジナル）	5%	196	245
	10%	189	248
	20%	177	250
ブナリグノクレゾール （オリジナル）	5%	200	241
	10%	198	271
	20%	193	253
ブナ2次誘導体 （オリジナル）	5%	198	228
	10%	178	250
	20%	165	229
ヒノキリグノクレゾール （アセテート）	5%	197	198
	10%	190	204
ヒノキ2次誘導体 （アセテート）	5%	194	
	10%	186	
ブナリグノクレゾール （アセテート）	5%	197	214
	10%	190	198
	20%	190	240
ブナ2次誘導体 （アセテート）	5%	181	216
	10%	174, 279	250
CTAコントロール	0%	174, 279	250
	5%	184, 254	204
	10%	171, 234	189
ヒノキリグノクレゾール （アセテート）	20%	178, 220, 268	184
	5%	174, 285	230
ヒノキ2次誘導体 （アセテート）	10%	176, 285	223
	20%	181, 277	214
ブナリグノクレゾール （アセテート）	5%	182, 246	217
	10%	184, 225	197
	20%	178, 214, 249	185
ブナ2次誘導体 （アセテート）	5%	175, 285	230
	10%	161, 283	212

【0075】DSCによる測定結果から、CDA複合フィルムはブナリグノクレゾール（アセテート）以外の5%フィルムにおいて脱結晶化の吸熱ピークがみられた。よって、結晶構造を消滅させるには複合化量5%では少ないことがわかる。図19の（a）に示したように、10%においてシャープな相転移がみられたヒノキリグノクレゾール（アセテート）は、複合化量を5%と半減させると複合化量が少なく、CDAの結晶化を完全に阻止できなかった。しかし、ブナリグノクレゾール（アセテート）では、10%と同じようにシャープに相転移された。

【0076】CTA [図20] に関しては、リグノクレゾール（アセテート）において複合化量を5%にすると、吸熱ピークがみられ、2次誘導体II（アセテート）では、20%においてもピークがみられた。よって、CTA-2次誘導体IIアセテート複合フィルムでは結晶構造を減少させるには、さらに高い複合化量が必要である。ヒノキ、ブナ両リグノクレゾール（アセテート）20%複合フィルムでは178, 220, 268℃の三段階の相転移が見られた。

【0077】5, 10, 20%へ複合化量を増加させたことによる、相転移点の低温側へのシフト幅は、基本的にリグニン試料の相転移点が高いほど大きくなった。しかし、CDAにおける2次誘導体IIのオリジナル試料とアセテート試料において3-3-1の3)の要因からアセチル化試料においてCDA鎖間の水素結合を抑制できず、シフト幅が小さかった。

【0078】実施例7：複合フィルムに対する紫外線の影響

（A）方法

（A-1）紫外線透過率試験

装置としては以下の機器を使用した。紫外線照射装置HP-15L [アトー科学機器（株）]を使用した。

波長領域：UVA（320～380nm）

ピーク：365nm

紫外線強度：1100 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$

Ultraviolet Blocking Eyewear UVC-503(Goggle), UVC-803(Faceshield) [UVP Inc.]

色彩色差計 CR-100 [MINOLTA]

UV SENSOR [スワンネット（有）]

【0079】この試験は紫外線照射装置から照射される波長以外の因子を取り除くため、暗室で行った。紫外線量によって色に変化するUV SENSORの照射前の色をあらかじめ色彩色差計にて測定し、色差表示 $L^*a^*b^*$ の a^* の数値を記録した。（このとき a^* の数値が -1.5 ± 0.2 の範囲であることを確認した後、次に進んだ。）紫外線照射装置から10cm離れた位置にUV SENSOR、その上に厚さ70～80 μmm の範囲で選択した各種複合フィルムを設置する。このときフィルムをUV SENSORと確実に接触するようにフィルムの両端を固定した。3分間照射し、20秒後に透過した紫外線量によって変化する色の濃さを再度色彩色差計にて色差表示 $L^*a^*b^*$ の a^* の数値を測定し、照射前の数値との差を紫外線透過量とした。また紫外線照射時は、UV Blocking Eyewearにて目を保護した。次の算出方法で紫外線透過率を求めた。

$$R_s = A_s / A_n \times 100$$

R_s = 試験片の紫外線透過率（%）

A_n = フィルムを設置しない時の紫外線透過量

A_s = 試験片の紫外線透過量

【0080】（A-2）紫外線照射後の引張り試験

試験片を、紫外線照射装置から20cm離れた位置にステンレスバットを置き、5%複合フィルム試験片の中央の標点部分(細くくびれた部分)を完全に照射できるように、試験片の端の太い部分は重ねて設置した。また紫外線照射時は、1、2、3週間照射後にそれぞれ試験片を取り出した。この試験片について引張り試験を行った。

【0081】(B)結果

(B-1)紫外線透過率試験

複合フィルムに紫外線を照射した時、複合フィルムは光り、コントロールフィルムでは変化しなかった。光る色は複合化したリグニン試料の種類、複合化量によって異なり、複合フィルム中のリグニン試料が紫外線を吸収したため、また光る度合いが高いほど吸収し、紫外線透過率に影響していると考えられた。しかし、複合化量を増大するにつれ色の濃さと濁度の増すフィルム[CDAリグノクレゾール(オリジナル)複合フィルム]と透明であるが色の濃さの増すフィルム[CDA2次誘導体II(オリジナル)複合フィルム]では、複合化量の増大とともに、紫外線照射時の光度は前者においては複合化量が増すにしたがって増加し、後者に関しては減少した。これらのことから、紫外線照射によるフィルムの色は紫外線を吸収している色であり、光度は反射の度合いであるといえる。

【0082】図21、図22および図23に各複合フィルムの紫外線透過率を示した。紫外線透過率の値はフィルムを設置していない状態での紫外線量を100%としたときの比であり、数値が小さいほど紫外線を透過せず、紫外線を吸収したといえる。CDA、CTAコントロールフィルム(複合化量0%)では、それぞれ95、97%であり、フィルムのない状態とほぼ変わらず、紫外線を吸収しないことがわかった。CDA、CTAを比べるとCTAの方がわずかに透過率が高かった。

【0083】図21はCDAとヒノキ試料との複合フィルム、図22にCDAとブナ試料との複合フィルムにおける紫外線透過率を示した。傾向として、複合化したリグニン試料がアセチル化試料よりオリジナル試料ほど、また1次誘導体よりも2次誘導体IIであるほど低い紫外線透過率であった。また複合化量を増加させると透過率がさらに低下し、20%複合化フィルムでは透過率が0%であり完全に紫外線を吸収していることが明らかである。しかし、この傾向は複合化量20%におけるヒノキの2次誘導体IIのオリジナル試料とアセチル化試料の関係ではあてはまらない。図23にCTAとアセチル化試料との複合フィルムを示した。CTA複合フィルムにおいてもCDA複合フィルムで述べた同様の傾向であり、CDA複合フィルムよりも、非常に良い相関関係が得られた。

【0084】これらの結果から、フィルムが透明であり、かつ紫外線透過率の最も低い、CDA-ブナ2次誘

導体II(オリジナル)20%複合フィルムについて、長時間の紫外線照射を行った。5、10、20、30、60、120分、24時間の照射後の紫外線透過率を求めた結果、24時間後まで紫外線透過率が0%であった。以上の結果から、リグニン試料をセルロース誘導体へ複合化することで、実際に紫外線吸収能が付与されていることを実証できた。

【0085】(まとめ)CDA、CTAのみのフィルムでは、紫外線を吸収せず、フィルムなしの時とはほぼ同等であったことが示され、複合フィルムでは紫外線を照射した際、フィルムが光り、光の色と度合いは複合化したリグニン試料の種類、複合化量によって異なった。フィルムの透明度と複合化量との関係から、紫外線に対し吸収していることが色に、反射していることが光度に現れたと考えられた。複合化したリグニン試料がアセチル化試料よりオリジナル試料ほど、また1次誘導体よりも2次誘導体IIであるほど低い紫外線透過率であり、複合化量を増加させると透過率がさらに低下し、20%複合化フィルムでは完全に紫外線を透過しないことが明らかとなった。全体的にブナ試料の方がわずかに透過率の低いフィルムであり、リグノクレゾールでは導入クレゾール量、2次誘導体IIではスチルベン型構造の存在量によって紫外線透過率に差が現れたと考察された。

【0086】CTA複合フィルムにおいて、濁りによる紫外線反射という因子が1つ減り、紫外線透過率ではなく紫外線吸収率という考え方では、より信頼性の高い結果であると考えられた。CDA-ブナ2次誘導体II(オリジナル)20%複合フィルムについて、長時間の紫外線照射を行い、24時間後でも紫外線透過率が0%であり、長時間の紫外線照射に対しても有効的であることが示された。結果的に紫外線吸収特性の異なるリグニン試料をセルロース誘導体に複合化したフィルムはそれぞれの特性を保持することを実証できた。

【0087】また紫外線を照射する影響を検討するため、0~3週間の紫外線照射による変色を観察し、オリジナル試料において、照射時間とともに濃色化した。これはリグノクレゾール中の水酸基が酸化され、分子内の共役系が長くなることが原因であると考えられた。リグニン試料複合化フィルムでは、リグニン試料が紫外線を吸収することで、セルロースチェーンの劣化を抑制したために強度、伸び率ともに維持した。

【0088】

【発明の効果】本発明により、優れた物性を示す新規なセルロース系組成物を提供することが可能になった。また、本発明により、セルロース誘導体用の新規な可塑性および紫外線吸収剤が提供されることになった。本発明によりリグノセルロース系物質から分離されるリグノフェノール誘導体の新たな用途が提供されることになり、木材資源の有効利用がより一層進むことになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、リグノフェノール誘導体を製造するための第1の方法を示す図である。

【図2】図2は、リグノフェノール誘導体を製造するための第2の方法を示す図である。

【図3】図3は、フェノール誘導体相と濃酸相との2相分離系における、フェノール誘導体相の界面での濃酸との接触を介したリグニンとフェノール誘導体との反応を示す図である。

【図4】図4は、リグノクレゾール誘導体のゲル浸透クロマトグラフィーの結果を示す図である。

【図5】図5は、ヒノキ由来のリグノフェノール誘導体の $^1\text{H-NMR}$ を示す。

【図6】図6は、ブナ由来のリグノフェノール誘導体の $^1\text{H-NMR}$ を示す。

【図7】図7は、ヒノキ由来のリグノフェノール誘導体のUVおよびイオン化示差スペクトルを示す。

【図8】図8は、ブナ由来のリグノフェノール誘導体のUVおよびイオン化示差スペクトルを示す。

【図9】図9は、ヒノキ由来のリグノフェノール誘導体のIRスペクトルを示す。

【図10】図10は、ブナ由来のリグノフェノール誘導体のIRスペクトルを示す。

【図11】図11は、CDA及びCTAコントロールのTMAとDSCを示す。

【図12】図12は、各種リグニン試料のTMA曲線を

示す。

【図13】図13は、CDA-ヒノキ試料を用いた複合化量10%の複合フィルムのTMAパターンを示す。

【図14】図14は、CDA-ブナ試料を用いた複合化量10%の複合フィルムのTMAパターンを示す。

【図15】図15は、CTA-アセチル化試料を用いた複合化量10%の複合フィルムのTMAパターンを示す。

【図16】図16は、複合フィルム中のセルロースチェーンとリグニン分子の関係を示す。

【図17】図17は、CDA、ブナリグノクレゾール（アセテート）、それらのブレンドおよび複合フィルムのTMA曲線を示す。

【図18】図18は、CDA-オリジナルリグノフェノール誘導体複合フィルムのTMAパターンを示す。

【図19】図19は、CDA-アセチル化リグノフェノール誘導体複合フィルムのTMAパターンを示す。

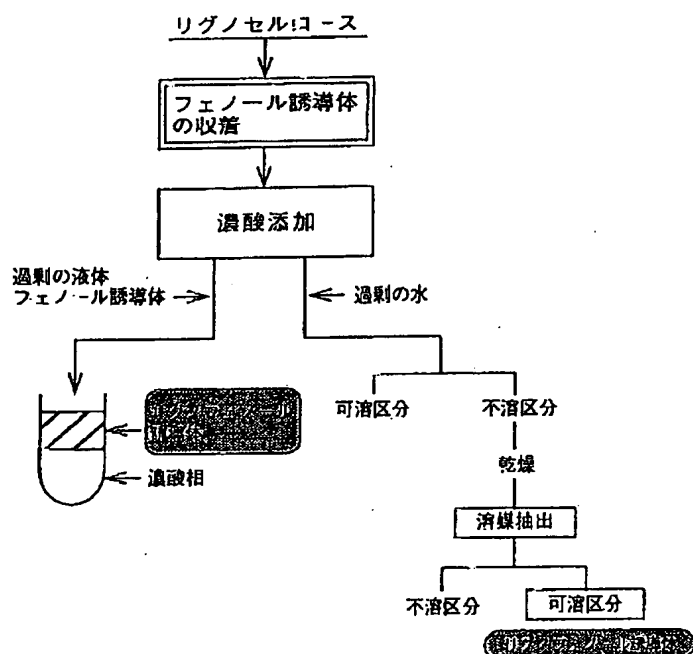
【図20】図20は、CTA-アセチル化リグノフェノール誘導体複合フィルムのTMAパターンを示す。

【図21】図21は、CDAとヒノキ試料との複合フィルムの紫外線透過率を示す。

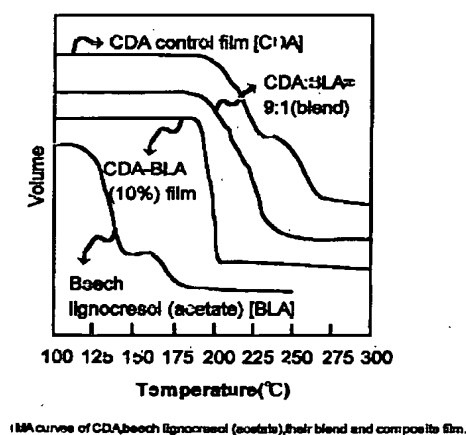
【図22】図22は、CDAとブナ試料との複合フィルムの紫外線透過率を示す。

【図23】図23は、CTAとアセチル化試料との複合フィルムの紫外線透過率を示す。

【図2】

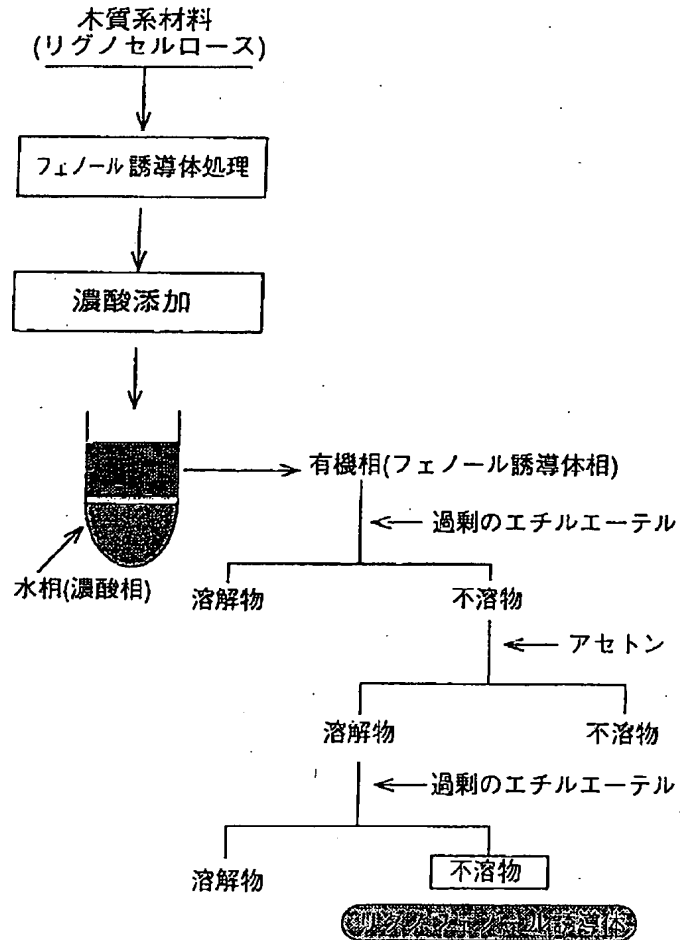


【図17】

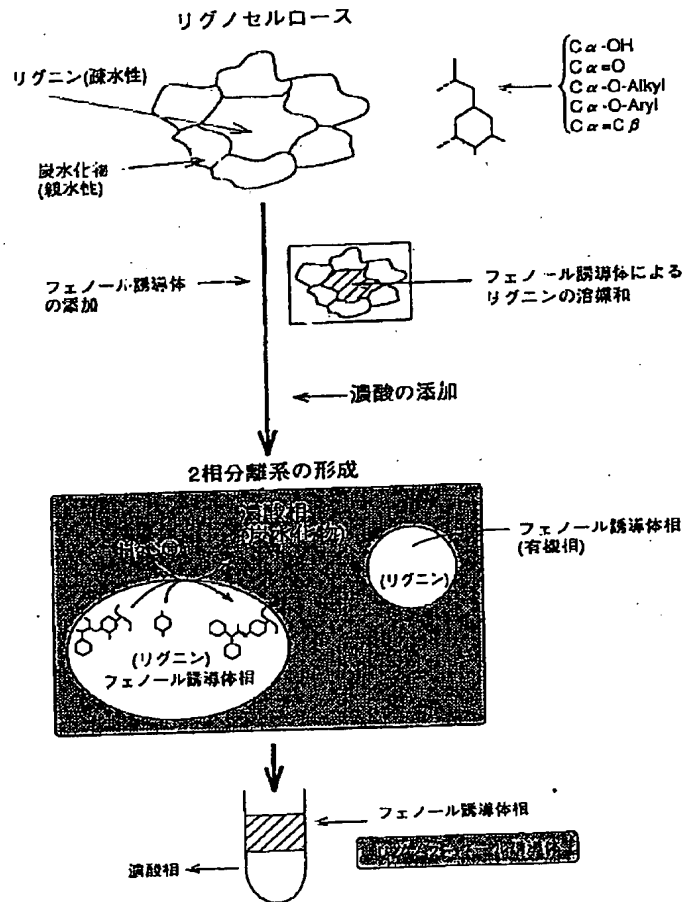


(TMA curves of CDA, beech lignocresol (acetate), their blend and composite film.)

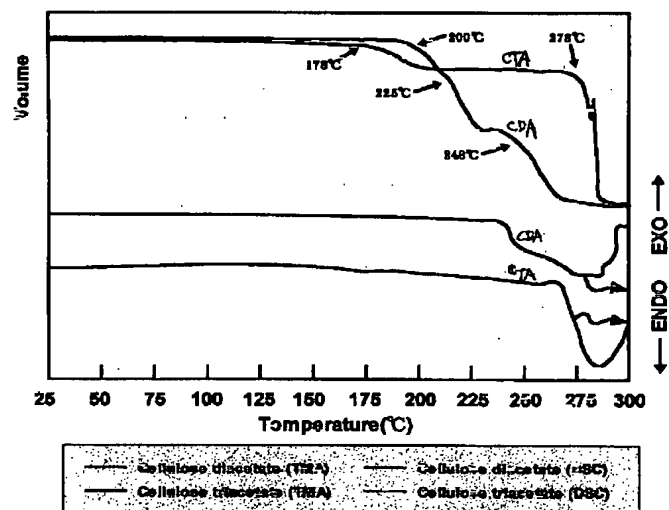
【図1】



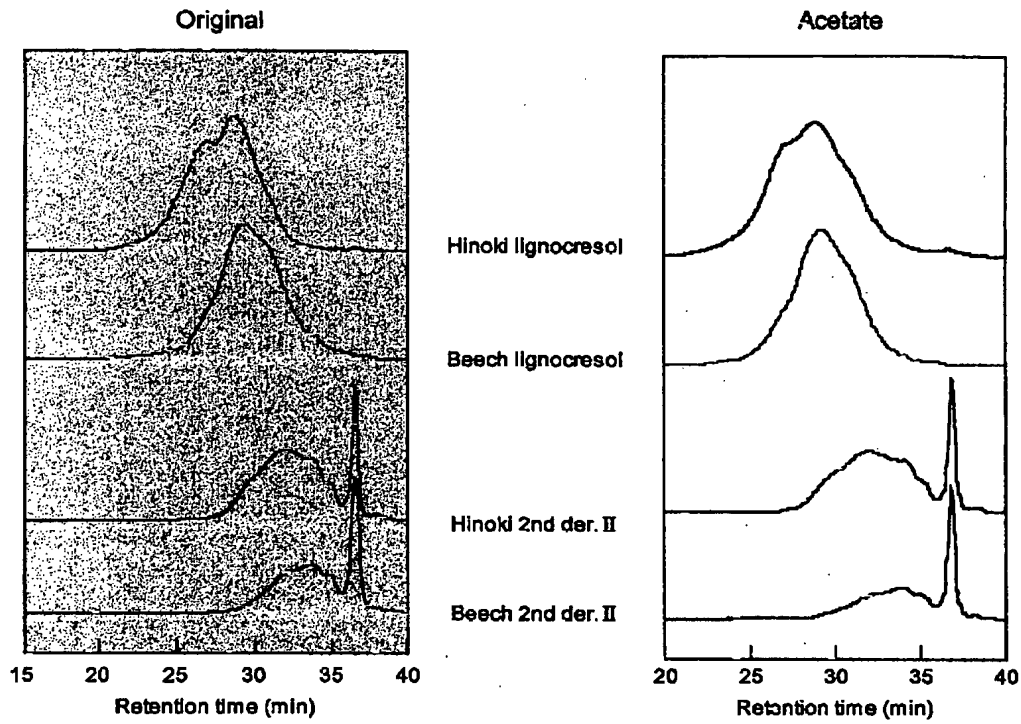
【図3】



【図11】

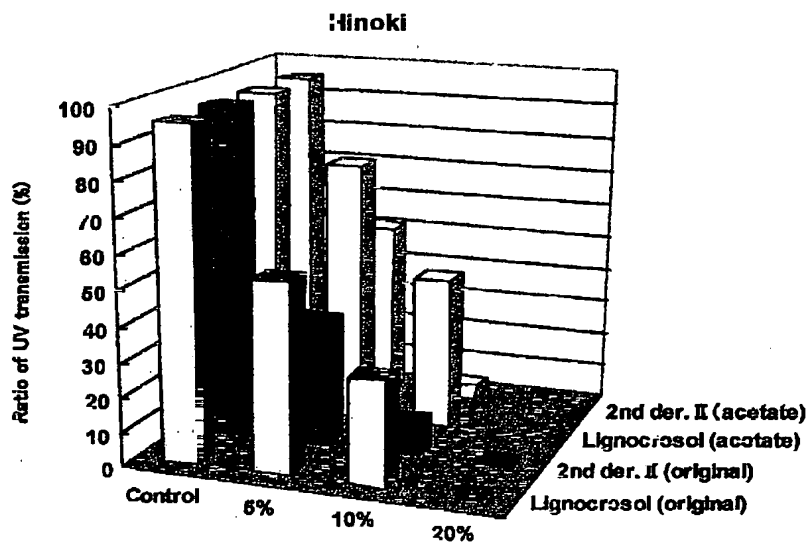


【図4】



Gel permeation chromatograms of hinoki and beech lignocresol derivatives.

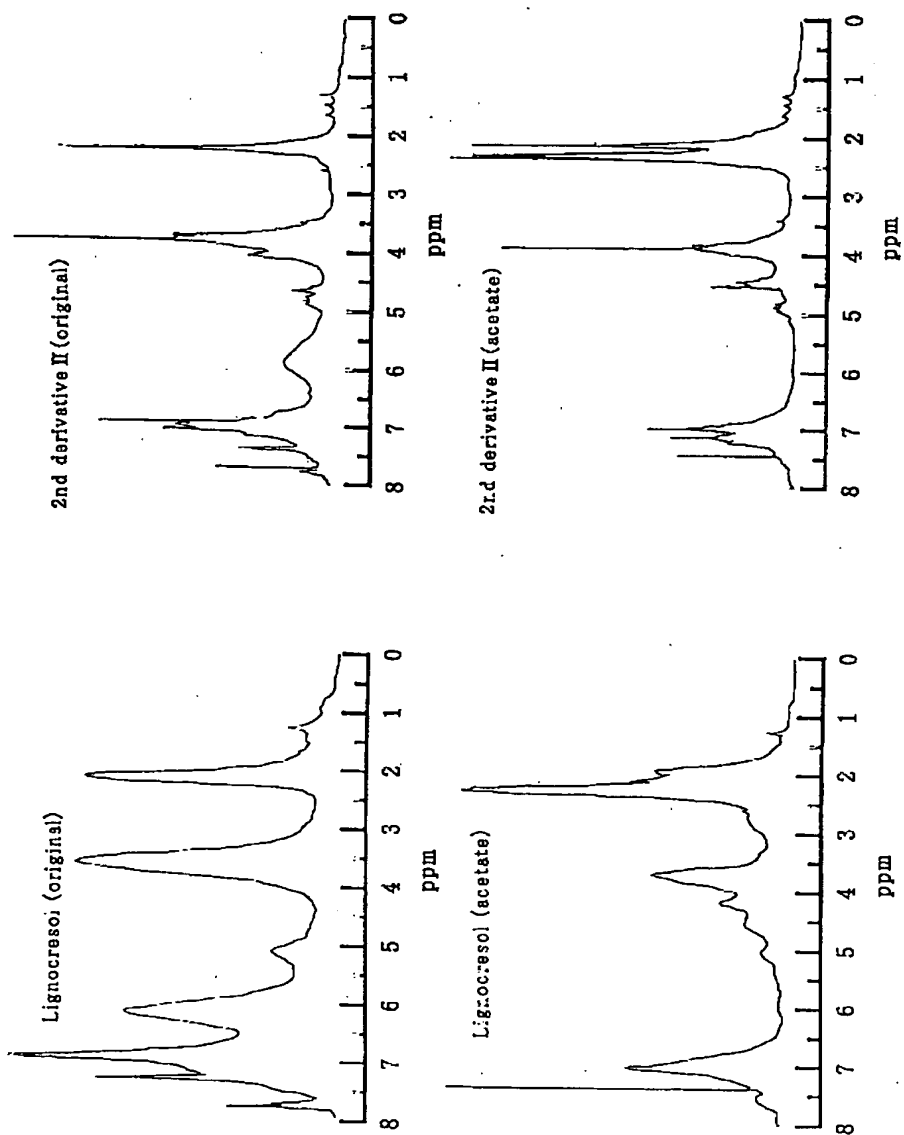
【図21】



Ratio of UV transmission of CDA-hinoki lignocresol der. composite films.

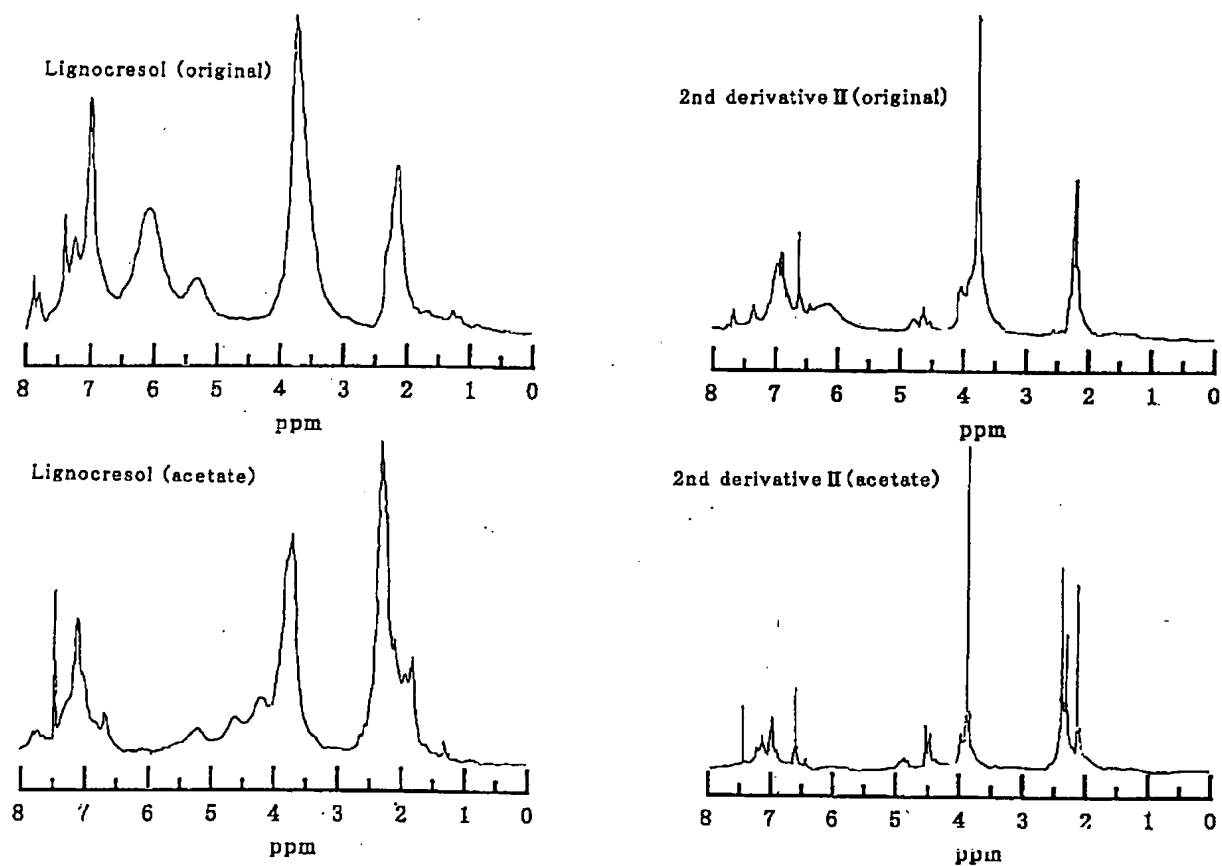
Beech

【図5】



^1H -NMR spectra of hinokylignocresol derivatives:

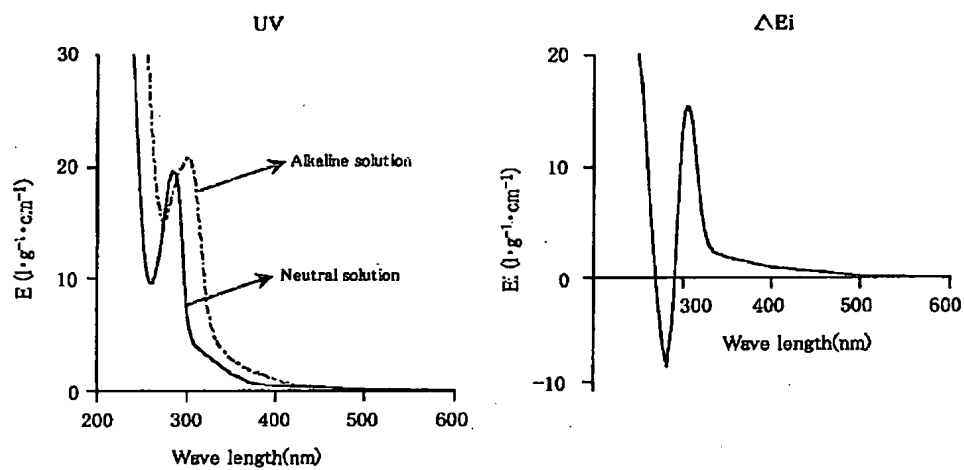
【図6】



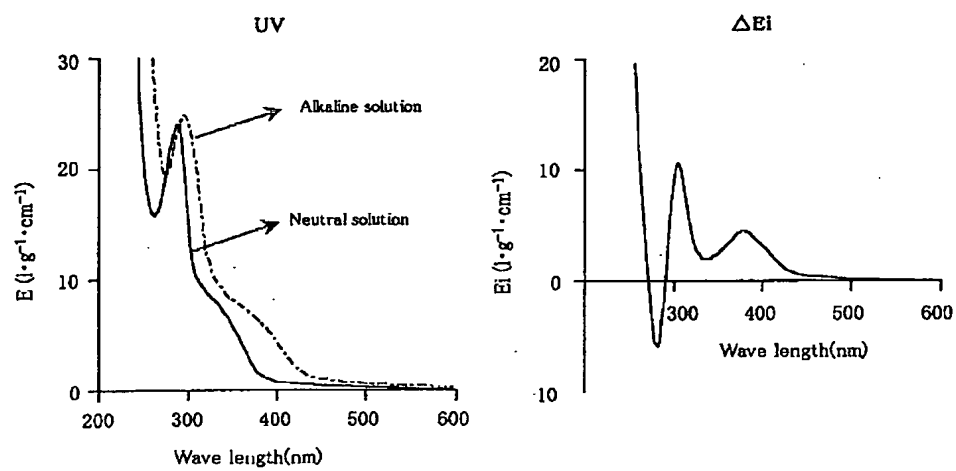
¹H-NMR spectra of beech lignocresol derivatives.

【図7】

Hinoki lignocresol (original)

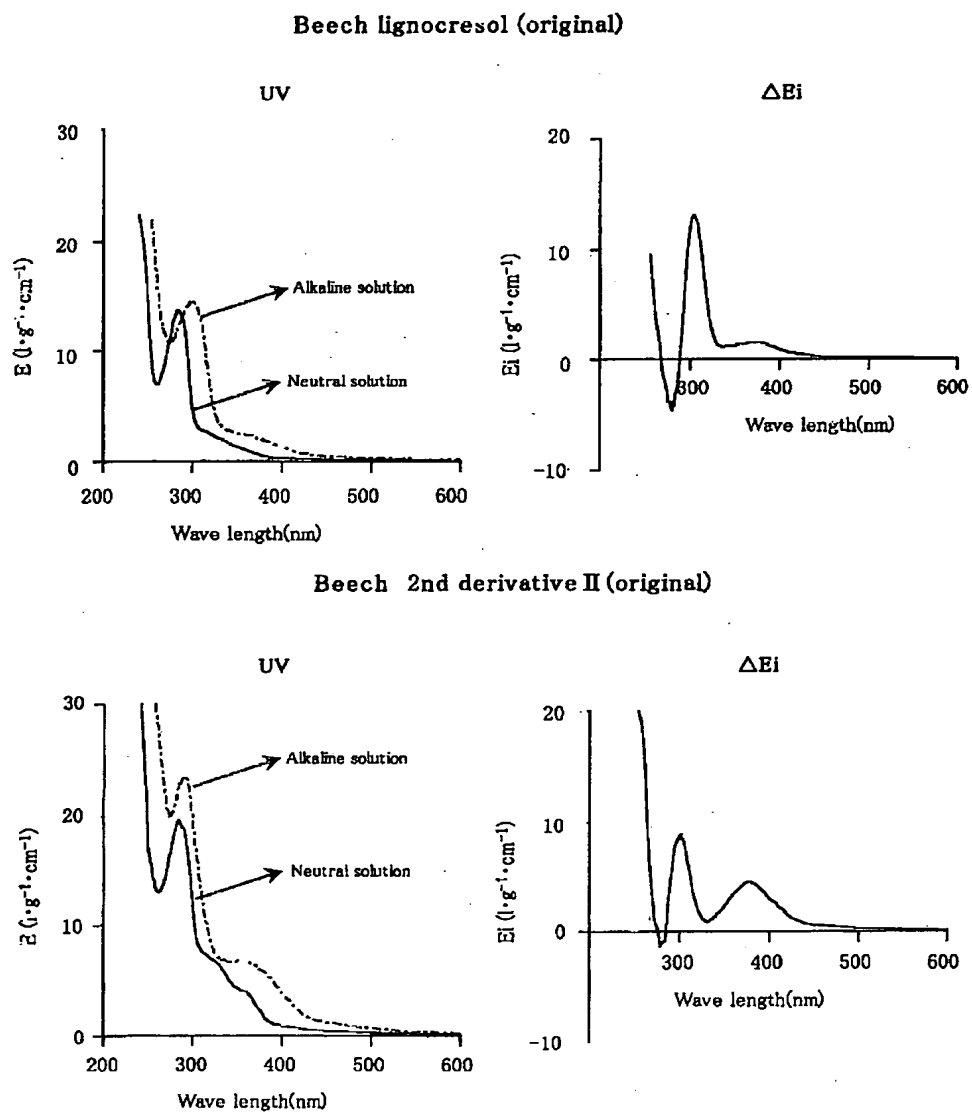


Hinoki 2nd derivative II (original)



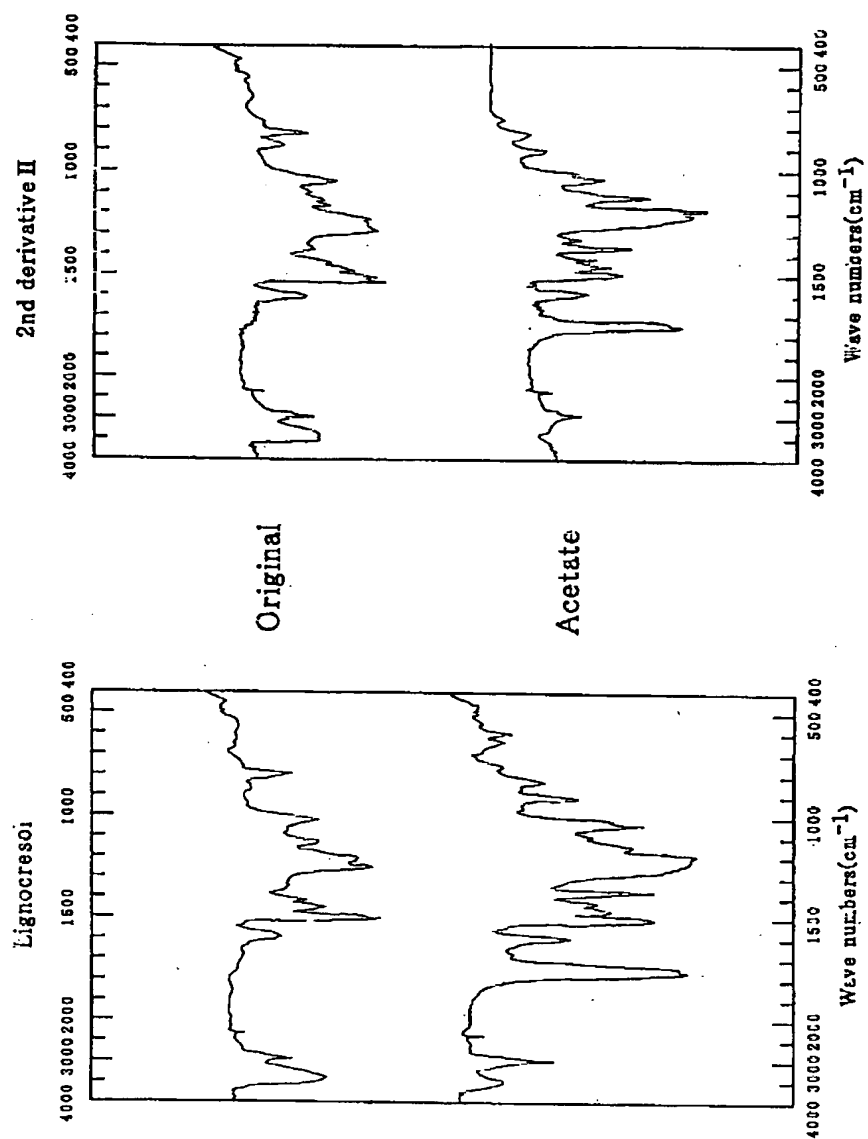
UV and ionization difference spectra of hinoki lignocresol derivatives.

【図8】



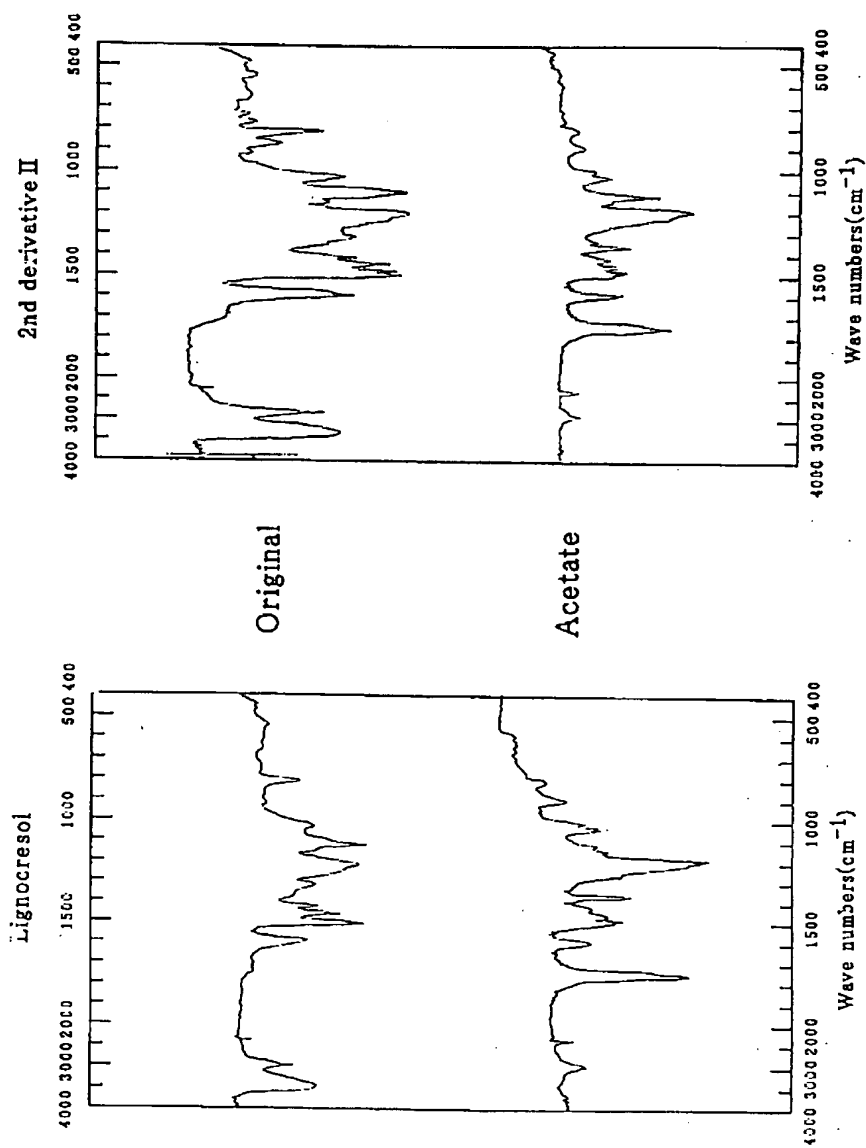
UV and ionization difference spectra of beech lignocresol derivatives.

【図9】



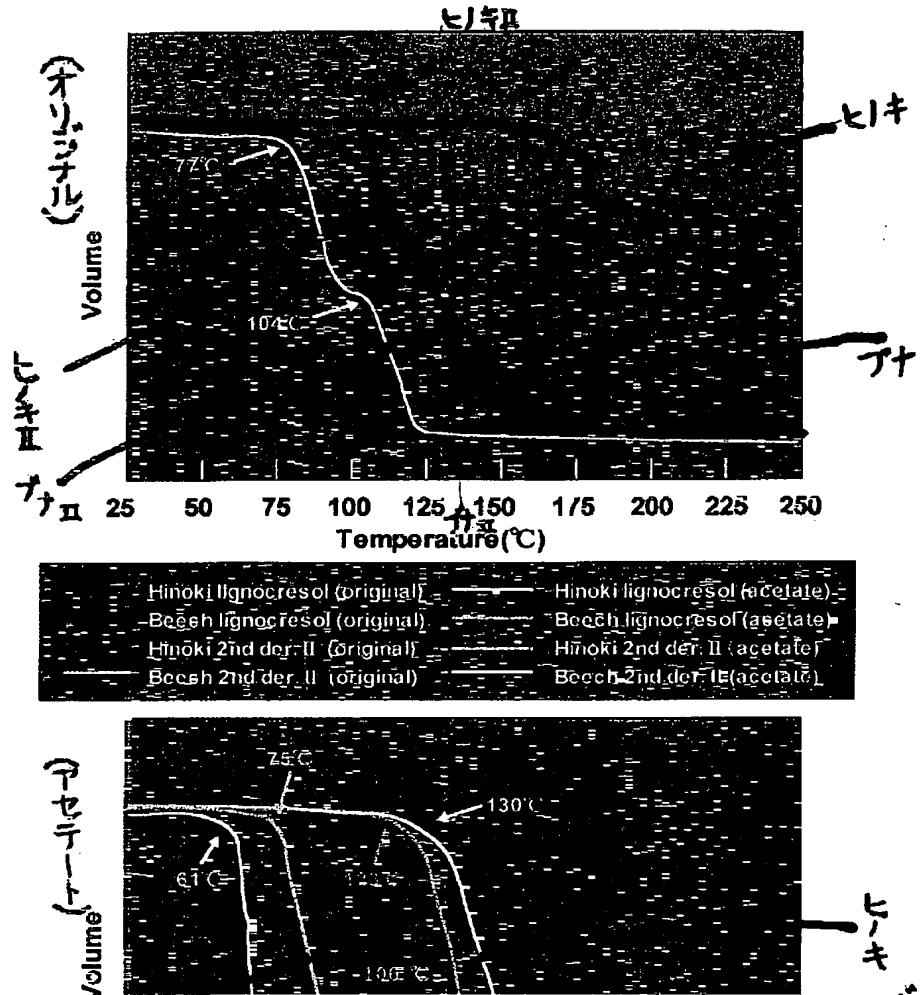
IR spectra of hinokyl lignocresol derivatives.

【図10】

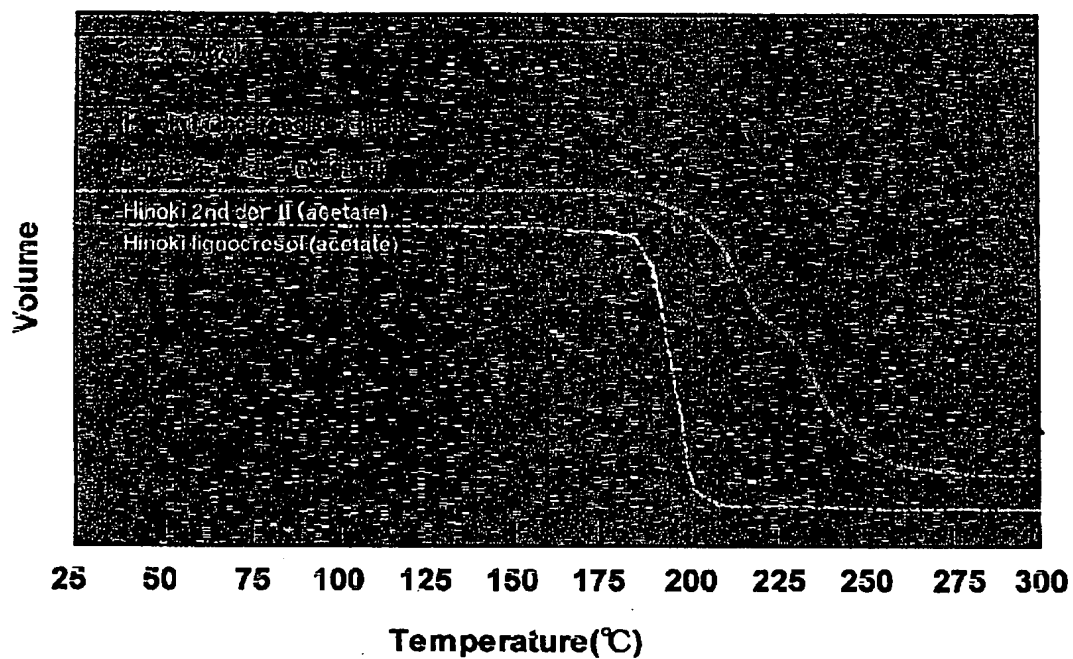


IR spectra of beech lignocresol derivatives.

【図12】

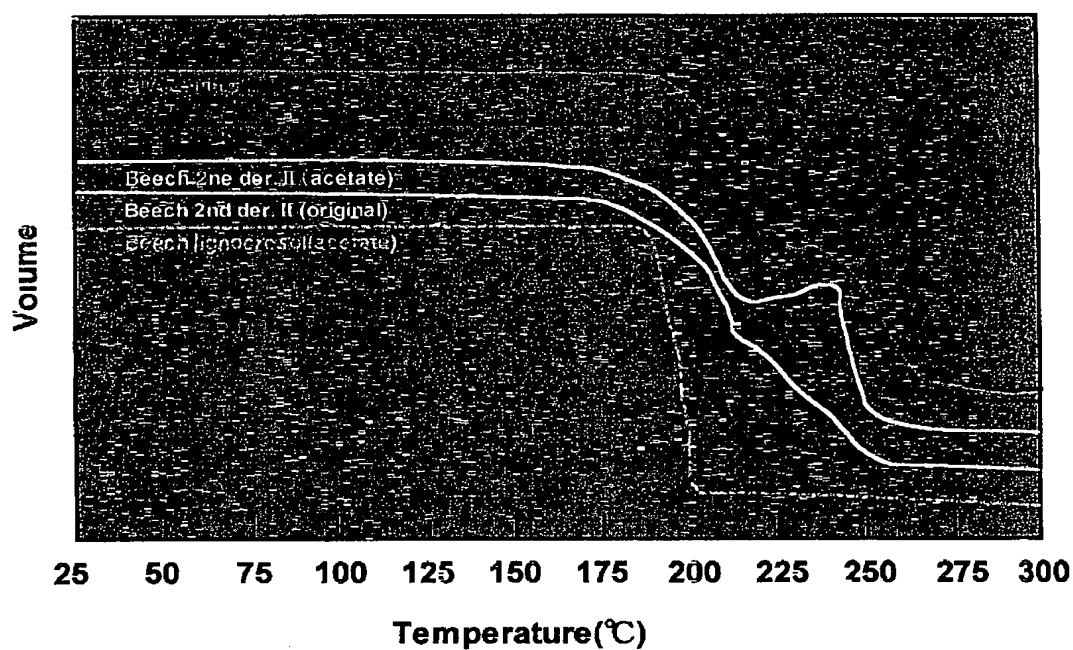


【図13】



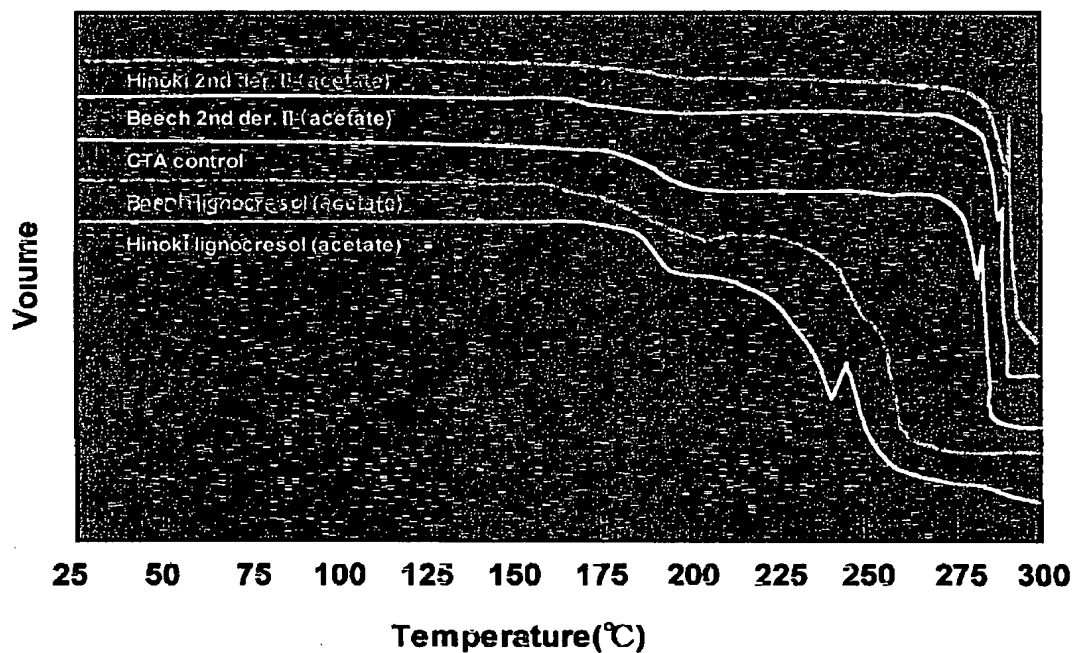
TMA curves of CDA - hinoki lignocresol der. [10%] composite films.

【図14】



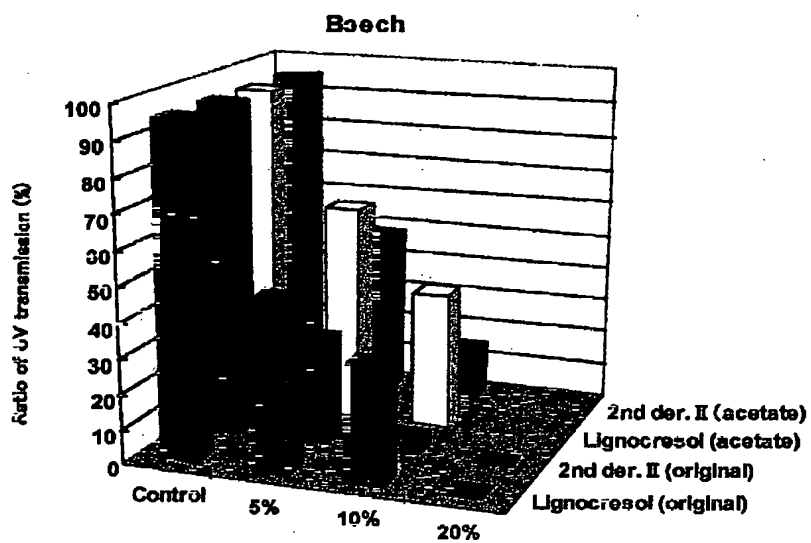
TMA curves of CDA - beech lignocresol der. [10%] composite films.

【図15】



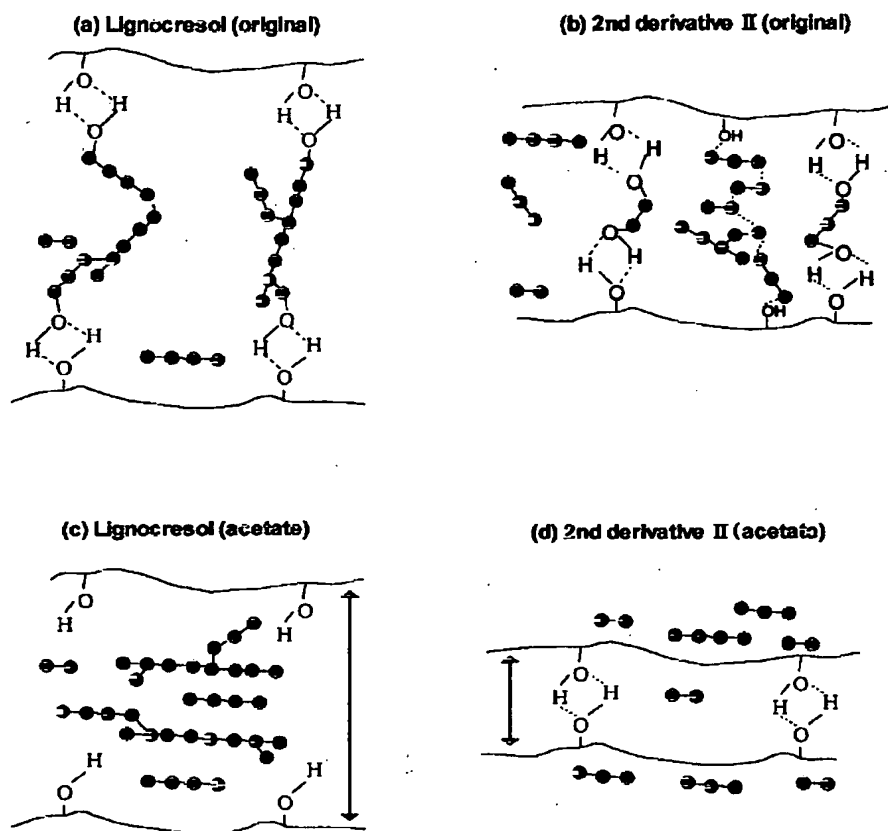
TMA curves of CTA - lignocresol der.(acetylated preparation) [10%] composite films.

【図22】



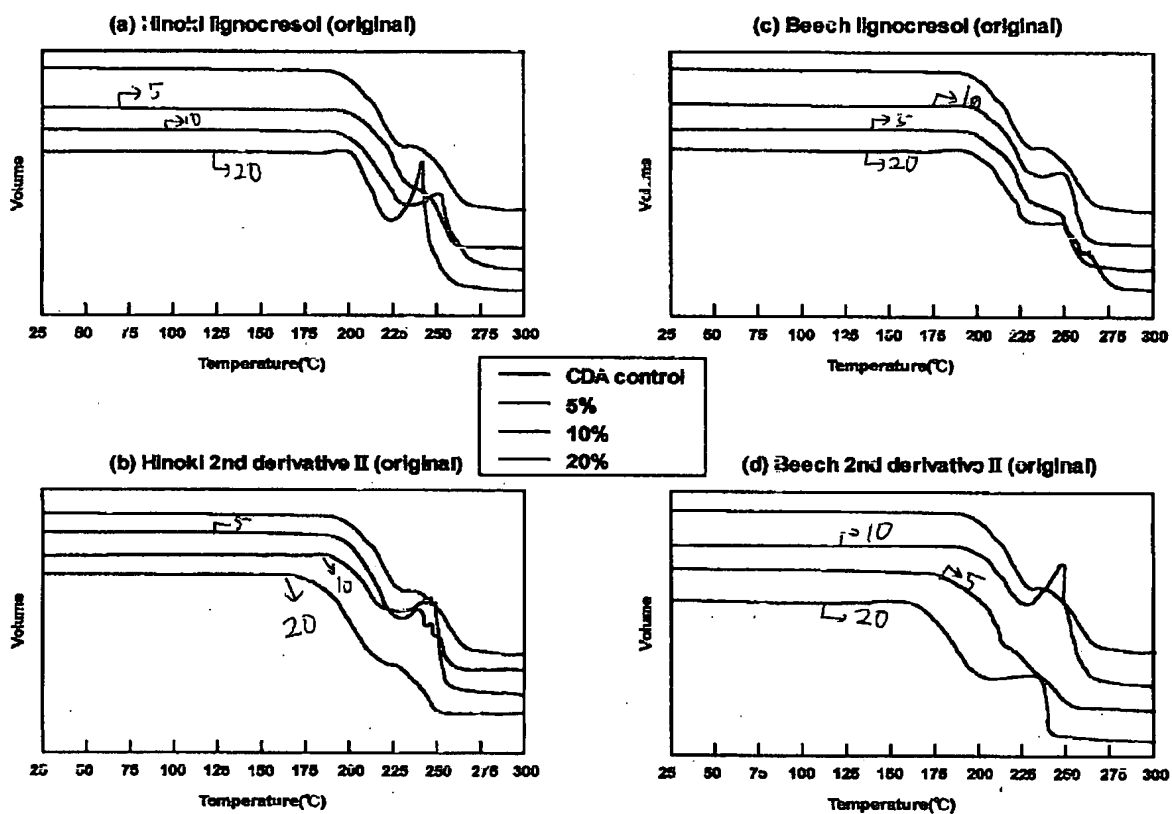
Ratio of UV transmission of CDA-beech lignocresol der. composite films.

【図16】



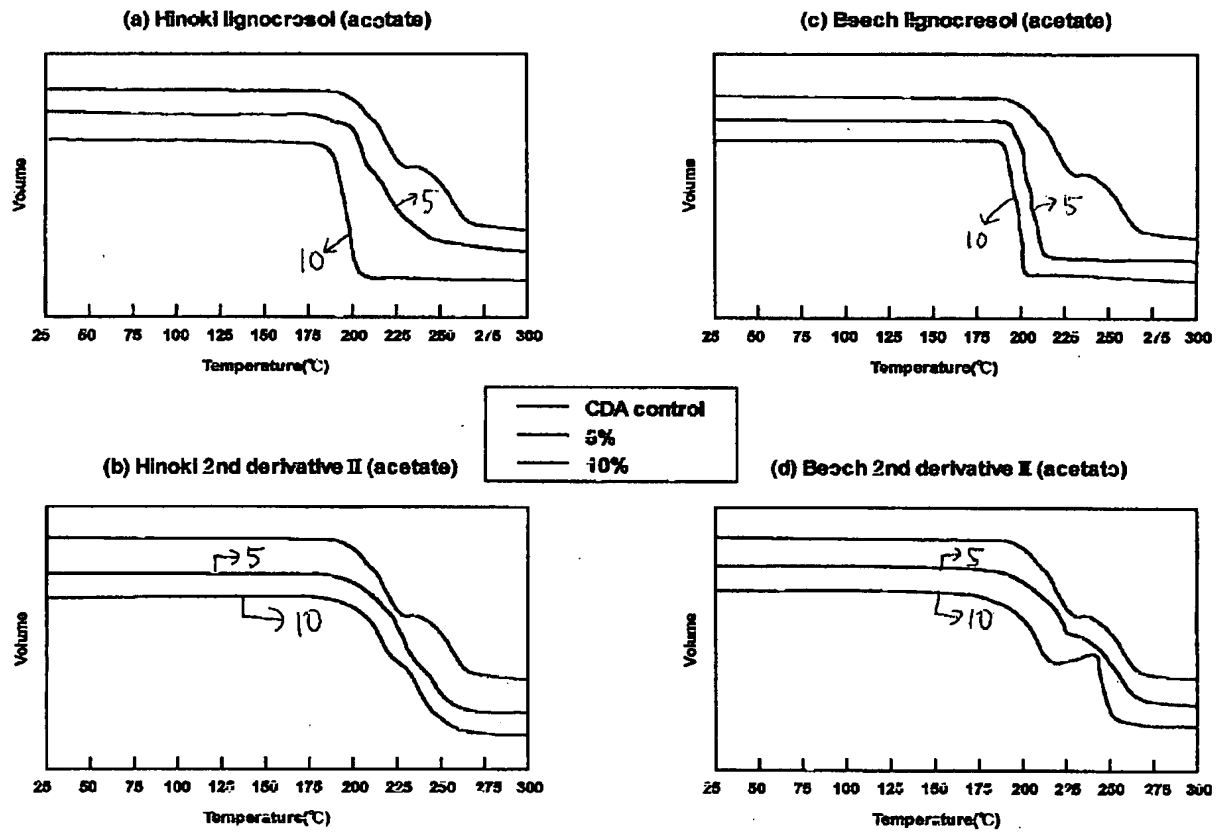
Models of CA-lignocresol der. composite films.

【図18】



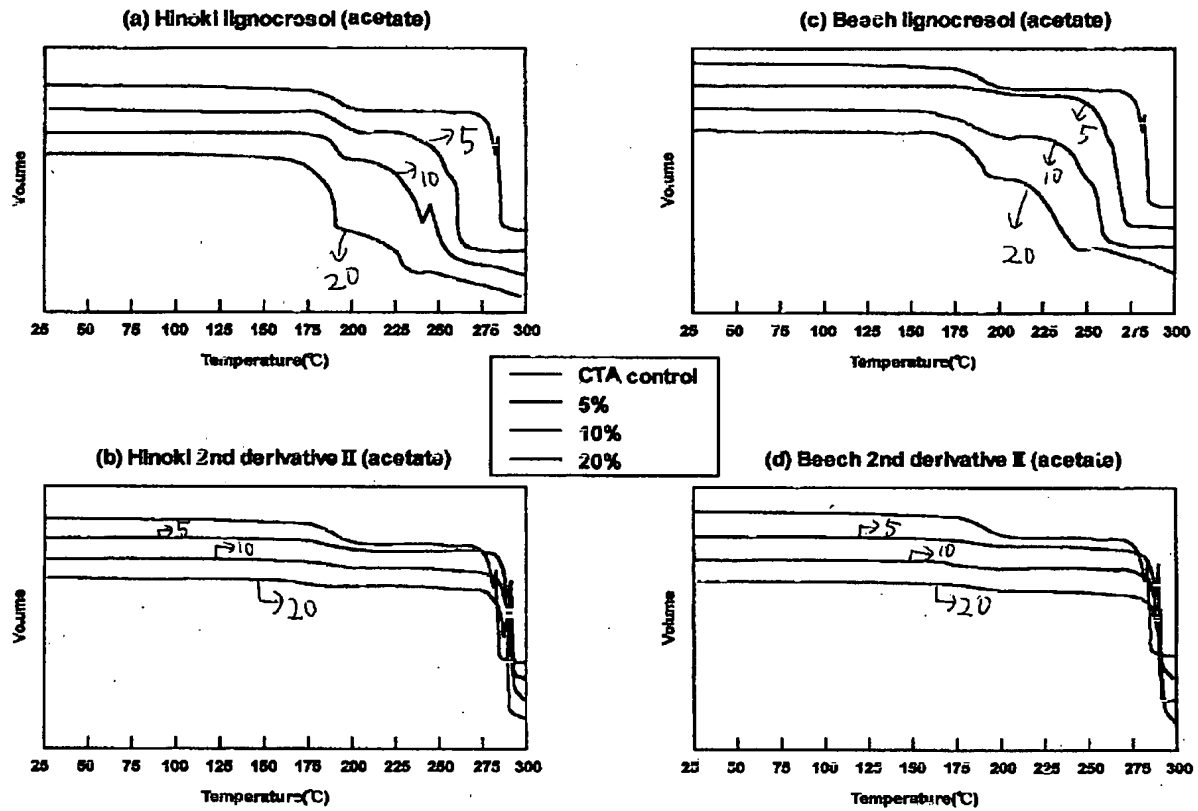
TMA curves of CDA-lignocresol der.(original preparation) composite films.

【図19】



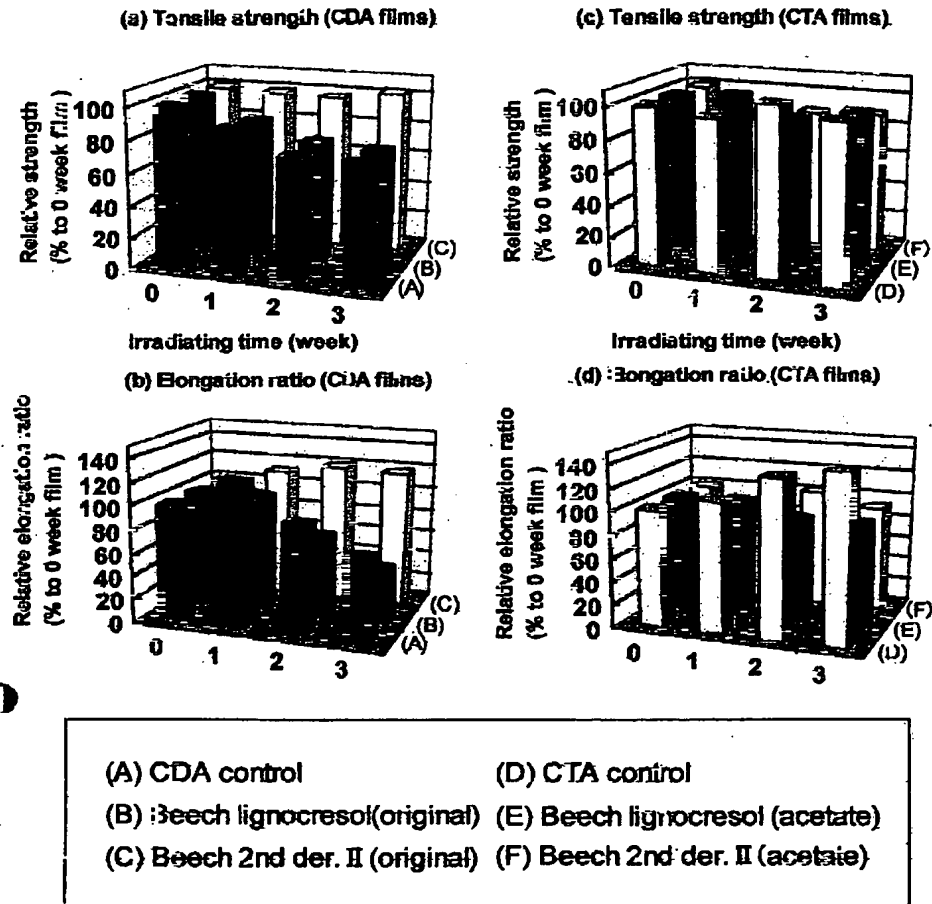
TMA curves of CDA-lignocresol der. (acetylated preparation) composite films.

【図20】



TMA curves of CTA-lignocresol der. (acetylated preparation) composite films.

【図23】



Tensile strength and elongation ratio of
CA - beech lignocresol der.[5%] composite films after UV irradiation.

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 09 K 3/00

識別記号

1 0 4

F I

C 09 K 3/00

(参考)

1 0 4 Z

Fターム(参考) 4F071 AA09 AA73 AF29 AF53 AH01
AH03 AH04 BA01 BB03 BB05
BB06 BC01 BC03 BC04 BC06
4J002 AB02W AH00X GA01 GD02
GG01 GG02 GL00 GN00